

1,3-Dipolare Cycloadditionen metallorganischer Diazoalkane von Sn, Pb, Hg, As, Sb und Bi

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

RAINER GRÜNING
aus Sontop, Bez. Posen

Marburg/Lahn 1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552319_0051

1,3-Dipolare Cycloadditionen metallorganischer Diazoalkane
von Sn, Pb, Hg, As, Sb und Bi

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Rainer Grüning
aus Sontop, Bez. Posen

Marburg/Lahn 1975





Vom Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am: 16.10.1975

Tag der mündlichen Prüfung am : 29.10.1975

Berichterstatter : Prof. Dr. J. Lorberth

Mitberichterstatter : Prof. Dr. G. Schmid

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1973 bis Mai 1975 mit Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Themenstellung und wissenschaftliche Anleitung:
Prof. Dr. J. Lorberth

Unterstützt wurde die Fertigstellung der Arbeit durch die Damen und Herren:

Dr. St. Berger, K. Kunkel, A. Mbonimana, Dr. R. Schmitt,
Frau A. Sturm, K. Stutz, K. Wittkamp und Dr. K. Steinbach

Ihnen allen danke ich für die stets gewährte Hilfe und Unterstützung.

Dem 'Fonds der Chemischen Industrie' und der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung.

(J. Lorberth und R. Grüning)

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung und Aufgabenstellung

1. Metallorganische Diazoalkane und Diazoketone
 - 1.1. Darstellungsarten
 - 1.2. Eigenschaften und Reaktivitäten
2. 1,3-dipolare Cycloaddition
 - 2.1. Organische Diazoalkane
 - 2.2. Dipolarophile
3. 1,3-dipolare Cycloadditionen metallorganischer Diazoalkane

B Ergebnisse und Diskussion

1. Präparative Aspekte zur Darstellung von Organometallpyrazolen
2. Ausgangsverbindungen und Reaktionswege
 - 2.1. Reaktionsfolge zur Darstellung der Organozinnpyrazole
 - 2.2. Reaktionsfolge zur Darstellung der Organobleipyrazole
 - 2.3. Reaktionsfolge zur Darstellung der Organoquecksilberpyrazole
 - 2.4. Reaktionsfolge zur Darstellung der Organoantimon- und Wismutpyrazole
3. Strukturen metallorganischer Pyrazole unter Berücksichtigung spektroskopischer Methoden
 - 3.1. Massenspektroskopische Untersuchungen
 - 3.1.1. Massenspektren der Organozinnpyrazole
 - 3.1.2. Massenspektren der Organobleipyrazole
 - 3.1.3. Massenspektren der Organoquecksilberpyrazole
 - 3.1.4. Massenspektren der Organoantimon und Organowismutpyrazole

- 3.2. Untersuchungen mit Hilfe der magnetischen Kernresonanzspektroskopie
 - 3.2.1. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Zinnpyrazolen
 - 3.2.2. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Bleipyrazolen
 - 3.2.3. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Quecksilberpyrazolen
 - 3.2.4. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Antimon- und Wismutpyrazolen
- 3.3. Untersuchungen mit Hilfe der UR-Spektroskopie
 - 3.3.1. UR-spektroskopische Aspekte metallorganischer Pyrazole der Diazomethanvarianten von Sn, Pb, Hg und Sb
 - 3.3.2. UR-spektroskopische Aspekte metallorganischer Pyrazole der Diazoessigestervarianten von Sn, Pb, Hg, Sb und Bi
 - 3.3.3. UR-spektroskopische Aspekte metallorganischer Pyrazole der Diazoacetonvarianten von Sn, Pb und Hg
 - 3.3.4. UR-spektroskopische Aspekte metallorganischer Pyrazole der Diazoacetonphenonvarianten von Sn, Pb und Hg
 - 3.3.5. UR-spektroskopische Aspekte der bifunktionellen Quecksilberverbindungen und der 1:2 Umsetzung des Bis(methylquecksilber)diazomethans

C Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsmethoden

- 1.1. Apparate
- 1.2. Reaktionsmedien

2. Ausgangsverbindungen

- 2.1. Metallorganische Amide, Silazane bzw. Silylamide
 - 2.1.1. Zinnamide
 - 2.1.2. Bleisilazane
 - 2.1.3. Alkylquecksilbermonosilazane
 - 2.1.4. Quecksilberdisilazane
 - 2.1.5. Arsenamid
 - 2.1.6. Antimonamid
 - 2.1.7. Wismutmethylsilylamid
- 2.2. Diazoalkane bzw. Diazoketone
 - 2.2.1. Diazomethan
 - 2.2.2. Diazoessigsäureäthylester
 - 2.2.3. Diazoaceton
 - 2.2.4. Diazoacetophenon
- 2.3. Acetylendicarbonsäuredimethylester

3. Metallorganische Diazoalkane bzw. -ketone

- 3.1. Zinndiazoverbindungen
- 3.2. Bleidiazoverbindungen
- 3.3. Arsendiazoverbindungen
- 3.4. Antimondiazoverbindungen
- 3.5. Wismutdiazoverbindungen
- 3.6. Quecksilberdiazoverbindungen

4. Metallorganische Pyrazole bzw. Isopyrazole von

- 4.1. Zinn
- 4.2. Blei
- 4.3. Quecksilber
- 4.4. Arsen
- 4.5. Antimon
- 4.6. Wismut

5. Analytische und spektroskopische Untersuchungen

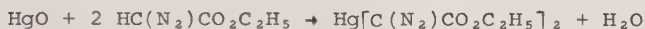
- 5.1. Daten der Elementaranalysen
- 5.2. IR-Spektren
- 5.3. Raman-Spektren
- 5.4. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren
- 5.5. Massenspektren

D Zusammenfassung und Ausblick

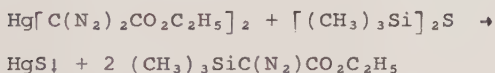
A Einleitung und Aufgabenstellung

1. Metallorganische Diazoalkane

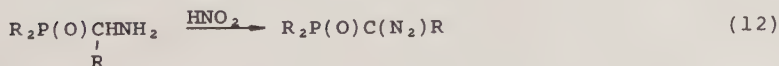
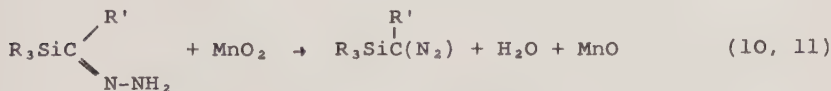
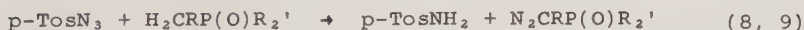
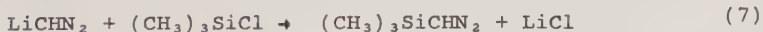
Mit Buchners (1) Darstellung einer metallorganischen Diazo-
verbindung gelang 1895 die Verknüpfung eines Metalls mit einer
aus der organischen Chemie geläufigen, sehr reaktiven Gruppe.
Lange Zeit galt die bifunktionelle Quecksilberdiazoverbindung
 $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ als einziges Ausgangsprodukt zur Darstellung
weiterer metallorganischer Diazoverbindungen. Ausgehend vom
Quecksilberoxyd war die Darstellung nach folgender Gleichung
gelungen:



Davon ausgehend wurden Diazoalkane z.B. der Elemente Si und Ge
hergestellt (2, 3).



Auf Schöllkopf et al. (4, 5) gehen neuere Arbeiten zur Dar-
stellung von Silberdiazoverbindungen zurück, die ähnlich den
Darstellungen der Quecksilberdiazoverbindungen verliefen.
Darüberhinaus bestehen noch folgende Möglichkeiten zur speziellen
Diazoalkandarstellung:



Nach neueren Untersuchungen von Regitz (13, 14) nimmt dabei das Quecksilber und Silizium eine vorrangige Stellung in der Zahl der bisher bekannten Diazoalkane ein, nicht zuletzt auch deshalb, weil vom Quecksilber auch Zweifachsubstitutionen möglich sind.

Größeres Interesse bestand nun für die Verknüpfung weniger wasserstoffacider Diazoverbindungen mit den bisher verwendeten metallorganischen Resten einerseits und die Ausdehnung der metallorganischen Diazoverbindungen auf andere Metalle mit ihren weniger reaktiven metallorganischen Resten andererseits. Erst Lappert und Poland (15) gelang es 1966 über neue Reaktionswege drei Typen metallorganischer Diazoverbindungen zu synthetisieren.



Hierin bedeutet L = Summe aller am Metall gebundenen Liganden, M = Metall, R = organische Gruppe, die in der Lage ist, die Delokalisierung der Elektronen zu unterstützen, z. B.

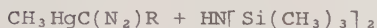
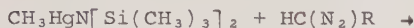
R = $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, COCH_3 , COC_6H_5

1.1. Darstellungsarten

Nach neuen Reaktionswegen waren in letzter Zeit zahlreiche neue Diazoverbindungen der Metalle Li, Na, Si (16), Ge, Sn, Pb (7), Zn, Cd, Hg (17, 18), Tl, In (19) und Ag zugänglich geworden. Lappert und Lorberth (20, 21) stellten eine große Zahl neuer Diazoalkane über die Amide (22, 23, 24) bzw. Silazane her. Zum Teil mußten auch gemischte Silylamide verwendet werden, um den unterschiedlichsten Reaktivitäten gerecht zu werden. Vom Zinn gelangen nach der Amidmethode die Verbindungen nach der Gleichung:



Blei- und Quecksilberverbindungen wurden bereits über die etwas weniger reaktiven Silylamide dargestellt (25, 26).

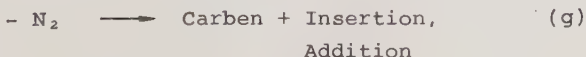
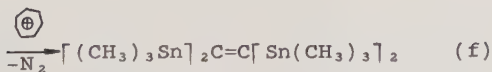
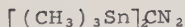
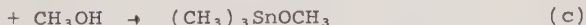
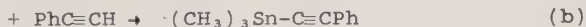


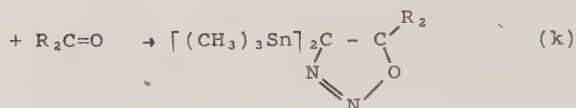
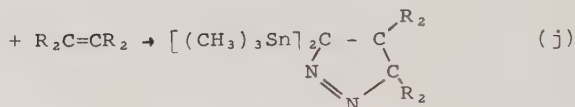
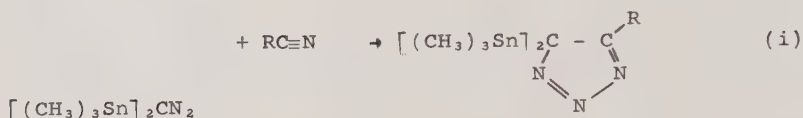
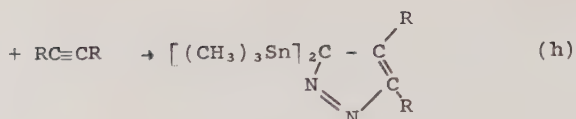
R = s.o.

Die erst kürzlich dargestellten Diazoalkane der V. Gruppe verliefen teils über die Amide, teils über die gemischten Silylamide (27, 28).

1.2. Eigenschaften und Reaktivitäten

Die Reaktivitäten der metallorganisch substituierten Diazoalkane unterscheiden sich z. T. sehr von denen der rein organischen Vertreter. + I-Effekte der Alkylmetallreste erhöhen den Dipolcharakter der Diazogruppierung und machen die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Umsetzungen möglich. Darüberhinaus sind von den Diazoalkanen, teils unter Erhalt, teils unter Abspaltung von Stickstoff über das äußerst reaktive Carben eine große Zahl anderer Reaktionstypen bekannt (29). In der folgenden Uebersicht ist am Beispiel des Bis(trimethylzinn)diazomethans eine Reihe von Reaktionstypen aufgeführt:





Die Umsetzungen (a) bis (e) sind bereits von Lappert (7) gut untersucht. Reaktion (f) war Grundlage einiger Untersuchungen am Rande vorliegender Arbeit und dürfte noch unbekannte metallorganische Aethylenderivate zugänglich machen. Carbenreaktionen (30, 31) sind auf metallorganischem Sektor bereits vielfältig untersucht worden, doch auch hier ergeben sich neue Möglichkeiten. Nach Arbeiten von Herrmann (32) konnten neue Carben-Uebergangsmetallkomplexe dargestellt werden. Ein evtl. Halogenaustausch würde dann in die Gruppe der Halogen-carbene führen.

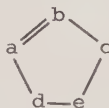
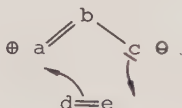
Eine 1,3-dipolare Cycloaddition läßt sich nicht nur mit aktivierten Acetylenen erreichen, die das Thema dieser Arbeit lieferten, sondern auch von Nitrilen, Olefinen und Ketonen sind ähnliche Reaktionen zu erwarten, die bereits zum Teil in früheren Arbeiten mit gutem Erfolg durchgeführt wurden (33, 34, 35).

2. 1,3-dipolare Cycloaddition

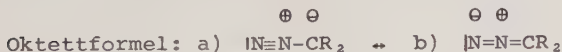
Die Zahl der Cycloadditionsreaktionen in der organischen Chemie ist so hoch, daß es sinnvoll erscheint, diesen Reaktionstyp neben Substitution, Eliminierung und Addition einzureihen.

Bei näherer Betrachtung läßt sich der Reaktionsweg nicht nach einem bestimmten Schema wiedergeben, sondern ist bei den jeweiligen Cycloadditionen von den Reaktionspartnern abhängig. Es soll im folgenden nun versucht werden, die für die 1,3-dipolare Cycloaddition der metallorganischen Diazoalkane in Frage kommenden Reaktionsmechanismen aus der organischen Chemie zu beleuchten.

Grundsätzlich sind Cycloadditionen Ringschlüsse, bei denen die Zahl der σ -Bindungen auf Kosten der π -Bindungen erhöht wird, die Gesamtzahl der Bindungen wie z. B. bei der Diels-Alder-Reaktion bleibt erhalten (36). Die Frage ist, ob die beiden neuen σ -Bindungen, die den 1,3-Dipol a-b-c mit dem Dipolarophil d=e zum ladungsfreien fünfgliedrigen Ring verbinden, gleichzeitig oder nacheinander geschlossen werden:

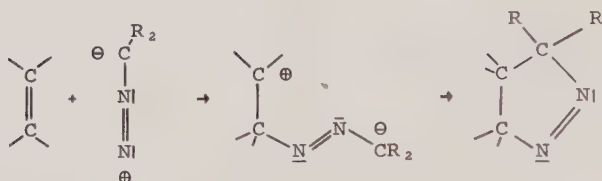


Betrachtet man Diazomethan von seinem mesomeren Charakter her, so sind fünf Grenzstrukturen möglich, von denen zwei der Oktettregel genügen, drei jedoch Sextette ausbilden:



Den beiden Oktettgrenzformeln kommt durch die größere Stabilität eine größere Wahrscheinlichkeit zu als den Sextettformeln (14). In Versuchsreihen von Huisgen (37) konnte gezeigt werden,

daß ausgehend vom Diazomethan die jeweiligen Substituenten einen starken Einfluß auf Reaktionsweg und Geschwindigkeit haben. In der Reihe organischer Diazoalkane reagieren diejenigen Diazoverbindungen am leichtesten, die die Carbanionladung am Diazoalkankohlenstoff durch Substituenten stabilisieren. Bei Annahme einer zweistufigen Reaktionsfolge müßte zunächst eine C-N-Bindung vom nucleophilen Olefin geknüpft werden und im Folgeschritt reagiert das elektrophile Zwischenprodukt unter Bildung einer C-C-Bindung zum Diazokohlenstoff (vergleiche Sextettformel a).



Die Versuchsreihe zeigte jedoch, daß bei Einfügung von Carbonylgruppen wie z. B. in $\text{HCN}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder $\text{HCN}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich zurückging und bei $(\text{CH}_3\text{CO})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})\text{CN}_2$ überhaupt keine Reaktion ergab, obwohl man annehmen müßte, daß in der Zwischenstufe die negative Ladung durch solche Gruppen gut delokalisiert werden sollte und sie somit stabilisiert wird. Die gegenteiligen Befunde deuten auf einen synchronen Mechanismus hin und finden in der Umsetzung von metallorganischen Diazoalkanen zu cyclischen Produkten eine erneute Bestätigung. Alkylmetallreste mit dem + I-Effekt erhöhen die Elektronendichte am Diazokohlenstoff, so daß von metallorganischen Diazoalkanen mit Carbonylfunktionen in Nachbarschaft dennoch Umsetzungen möglich sind. Bei den bismetallorganisch substituierten Diazomethanprodukten konnten ähnlich wie beim Diazomethan selbst, in Bruchteilen von Sekunden kristalline Substanzen gewonnen werden, doch auch von den Diazoacetophenonverbindungen erhielt man nach relativ kurzer Zeit (ca. 24 Stunden) ausreichende Ausbeuten. Der rein organische Vertreter liefert hier nach mehreren Tagen nur ungünstige Ausbeuten. Auf die mesomeren Grenz-

strukturen des Diazosystems bezogen, bedeutet das, daß Oktettformel a) vorliegen müßte. UR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Annahme eines partiellen ν $N \equiv N$ Dreifachbindungsanteiles, der nur in Grenzformel a vorkommt.

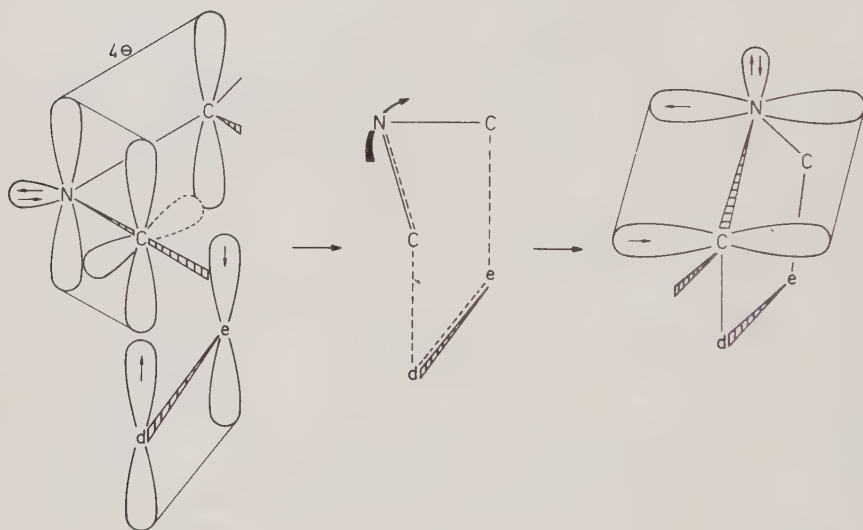
Ein weiteres Argument, das für einen synchronen Mehrzentrenmechanismus spricht, liegt in der Tatsache begründet, daß 1,3-dipolare Cycloadditionen relativ wenig von der Polarität des Lösungsmittels abhängen. Bei Annahme eines Zwitterions in der Zwischenstufe beim Zweistufenmechanismus dürften sich entscheidende Veränderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit ergeben, die jedoch nicht beobachtet werden. Ein weiterer Hinweis für den Synchronmechanismus wird in der Stereoselektivität gesehen. Bei Annahme einer Zwischenstufe müßte von cis-trans isomeren Olefinen ein Isomerengemisch nach der Addition zu erhalten sein, da die Zwitterzwischenstufe um die d-e Achse (siehe obiges Modell) freie Rotation zulassen müßte. Gefunden wird eine stereoselektive Addition, die sich 1H -NMR-spektroskopisch gut nachweisen läßt. Bei dem hier benutzten Acetylderivat liegen ähnliche Verhältnisse vor, eine freie Drehbarkeit ist jedoch durch die verbleibende Doppelbindung nicht gegeben. Es sei noch erwähnt, daß relativ großräumige Substituenten, wie z.B. der Phenylrest, aus sterischen Gründen für die Struktur des Endproduktes bestimmend werden können.

Betrachtet man das Problem unter dem Aspekt der MO-Theorie, so ergeben sich auch hier Hinweise, die für einen synchronen Mehrzentrenmechanismus sprechen. Analog dem Nitrilylid-System



gehören vier π -Elektronen zu drei p-Orbitalen. Zur Erreichung eines aktivierten Uebergangszustandes wird die lineare Struktur zugunsten einer für die Cyclisierung geeigneten gewinkelten Struktur gebildet. Das bedingt eine Rehybridisierung zu einem freien Elektronenpaar am Stickstoff, wodurch der Verlust an π -Bindungsenergie zum Teil aufgewogen wird. Ueber eine Wechselwirkung der π -Bindung des Dipolarophils mit den p-Orbitalen der endständigen Kohlenstoffatome bilden sich synchron sp^2 bzw. sp^3 Hybride mit ihrer σ -Bindung. Im weiteren rückt der Stickstoff

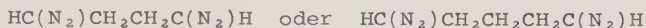
mit seinem einsamen Elektronenpaar in die Ebene der übrigen vier Zentren und stellt die Elektronen für die entstehende π -Bindung:



2.1. Organische Diazoalkane und Ketone

Als Voraussetzung für eine Weiterreaktion zur Einbringung der präparativ so wichtigen Diazofunktion ist das Vorhandensein eines Protons am Diazokohlenstoff. Nach der allgemeinen Formel $HCR(N_2)$ sind die Verbindungen für $R = H, CH_3, CO_2C_2H_5, CO_2t-C_4H_9, CO_2C_6H_5, COC_6H_5, COCH_2, C_6H_5, COCH_3, COC(CH_3)_3, COCH=CH-C_6H_5OCH_3, CF_3, CN$ die bekanntesten. Diazomethan nimmt dabei eine besondere

Stellung ein, da eine Reihe der Verbindungen über die entsprechenden Halogene und Diazomethan hergestellt werden. Hier bietet sich noch ein breites Feld der Anwendung auf metallorganischem Sektor an, nicht zuletzt durch interessante bifunktionelle Diazoalkane wie z.B. (38):



2.2. Dipolarophile

Da es sich bei den metallorganischen Diazoalkanen um äußerst reaktive Verbindungen handelt, können auch weniger aktivierte Doppel- und Dreifachbindungen in Cycloadditionen zufriedenstellende Ausbeuten ergeben. So sind von den Acetylenen die Ester der Dicarbonsäure die wichtigsten; Phenylacetylene reagieren aufgrund sterischer Behinderung meist weniger gut. Nitrile liefern die Triazene und auch das Dehydrobenzol sollte in einer Abfangreaktion geeignet sein. Dann ist die Fülle der olefinischen Verbindungen zu nennen wie z.B. Diene, α , β -ungesättigte Carbonyle, Acrylsäureester, Chinone sowie Ketone, die die interessanten Oxazole liefern.

3. 1,3-dipolare Cycloadditionen metallorganischer Diazoalkane

Von einigen Metallen und deren metallorganischen Diazoalkanen wurden in früheren Arbeiten bereits 1,3-dipolare Cycloadditionen durchgeführt. Die Versuche beschränkten sich allerdings auf die Metalle Si und Sn. Lappert und Poland (15, 33) wiesen in ihrem Uebersichtsartikel auf die Möglichkeit der Cyclisierungen mit aktivierten Doppelbindungen und Acetylenen hin. In erster Linie kam Trimethylsilyldiazoessigester zum Einsatz; Pyrazole dieser Art zeigten eine erhöhte Umlagerungstendenz. Nach Kaufmann und Rühlmann (33) erfolgt während der Umsetzung bereits eine Wanderung des Trimethylsilylrestes zum benachbarten Stickstoff. Das Siliziumderivat zeigte sich als außerordentlich hydrolyseempfindliche Substanz und wandelte sich bereits an der Luft in das siliciumfreie Pyrazol um.

Diese Eigenschaft konnte hier nicht festgestellt werden. In einer Versuchsreihe über mono-metallorganisch substituierte Siliziumdiazoverbindungen stellten Bassindale und Brook (35, 40) über eine Anzahl verschiedener Substituenten in Nachbarestellung zum Si den desaktivierenden Einfluß einer Carbonylgruppe bei der Cyclisierung mit Fumarsäurediäthylester fest. Ihre Untersuchungen befaßten sich auch mit den Umlagerungen von Δ^1 zu Δ^2 Pyrazolen. Ueber besonders aktivierte Nitrile wie CF_3CN war es Crossmann et al. (41) gelungen, vom mono-organosilylsubstituierten Diazomethan die interessanten Triazole darzustellen. Erst Guillermin et al. (42) war es gelungen, in der Reihe der Diazoalkane einige Pyrazole auch vom Ge, Sn, Pb, As und Schwefel darzustellen. Es wurde dort allerdings ein etwas anderer Weg beschritten: Die metallorganische Komponente neben P und S wurde als monosubstituiertes Acetylen (43), teils auch zweifach substituiert, als Dipolarophil jeweils mit dem Diazomethan als reaktivste Diazokomponente umgesetzt. Das Ergebnis waren Pyrazole, in denen die Metall-Ringbindungen meist in Position 4 vorkamen. Darüberhinaus blieb die Zahl der dargestellten metallorganisch substituierten Acetylene begrenzt. Der Einsatz von CH_2CN_2 ergibt darüberhinaus die erwartete erhöhte Möglichkeit zu tautomeren Formen, da zwei Positionen vom Wasserstoff besetzt sind.

Die Grundlage der vorliegenden Untersuchungen bildeten Arbeiten auf dem Gebiet der Eignung von Trimethylbleidiaoessigester für 1,3-dipolare Cycloadditionen (34, 44). Das allgemein als weniger reaktionsfreudig bekannte Blei konnte als Substituent in Form von Trimethylblei an Pyrazolen und Pyrazolinen erhalten werden. Die guten bis sehr guten Ausbeuten auch bei Umsetzungen von Olefinen zu Pyrazolinen lassen Arbeiten nicht nur bei den von Hg, Sb und Bi bekannten Diazoverbindungen recht erfolgreich erscheinen.

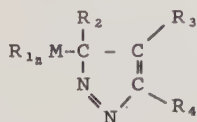
B Ergebnisse und Diskussion

Die aus der organischen Chemie bekannte Reaktivität der Diazoverbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit auf einen Teil der bisher bekannten metallorganischen Diazoalkane bzw. Diazo-ketone von Zinn, Blei, Quecksilber, Arsen, Antimon und Wismut übertragen. Wie oben gezeigt wurde, reagieren Diazoverbindungen neben einer Vielzahl von anderen Reaktionen als 1,3-Dipol mit geeigneten aktivierten Doppel- und Dreifach-C-C-Bindungen in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu Isopyrazolen bzw. nach Umlagerung zu Pyrazolen. Die Reaktionsenthalpien sind bei der Cyclisierung des Diazoalkans mit Acetylderivaten so groß, daß bei den Alkylmetallvertretern ein noch ausreichender Energiegewinn auftritt um die Reaktion ablaufen zu lassen. Der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Rest z.B. bedingt eine Elektronendichteerhöhung am Diazokohlenstoffatom, sodaß eine exotherme Reaktion beobachtet werden konnte.

In früheren Arbeiten von Brook und Jones (35) wurden bereits Cyclisierungen der Siliziumdiazoverbindungen mitgeteilt und auf die erhöhte Umlagerungstendenz der metallorganischen Isopyrazole hingewiesen. Auch von Germanium, Zinn und Blei wurden einige Versuche in dieser Richtung gemacht (42). Es wurde dort allerdings ein zweiter sich ergebender Weg gegangen: Als Acetylderivat wurde eine Alkylmetallkomponente vorgelegt, so daß mit rein organischen Diazokomponenten ebenfalls Isopyrazole bzw. Pyrazole erhalten werden konnten.

Präparativ sind hier jedoch durch die sehr schwer zugänglichen und zum Teil noch unbekannten metallorganischen Acetylen-derivate Grenzen gesetzt. Es bot sich deshalb mit den in letzter Zeit durch Arbeiten von Lorberth (18) und Krommes (27) bekannt gewordenen Diazoalkanen des Arsens, Antimons und Wismuts eine große Zahl an cyclisierungsaktiven metallorganischen Verbindungen an, die mit gutem Erfolg eine Fülle metallorganischer Pyrazole zugänglich machten.

Allgemein ausgedrückt ergibt sich folgende Formel:



wobei R_1 den Alkylrest am Metall M der Wertigkeit $n + 1$ bezeichnet. R_2 ist ein organischer Rest, der sich aus den bekannten Diazoalkanen bzw. Ketonen und Estern ergibt und einen stabilisierenden Einfluß auf die Diazofunktion hat. R_1 wird durch das metallorganische Diazoprodukt übernommen und kann $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $i-C_3H_7$, $i-C_4H_9$, C_6H_5 usw. bedeuten, je nach dem metallorganischen Halogenderivat, aus dem die Diazoverbindung hergestellt wurde. R_2 ist im Bezug auf die metallorganischen Varianten auf bisher vier Vertreter beschränkt und bedeutet $R_2 = -COOC_2H_5$, $-COCH_3$, $-COC_6H_5$ und das disubstituierte Diazomethanprodukt. R_3 und R_4 könnten symmetrische oder asymmetrische Carbonsäurealkylreste bedeuten, z.B. $-COOCH_3$, $COOC_2H_5$ usw. oder Arylreste, oder auch metallorganische Derivate gleicher oder sonstiger Metalle von denen Acetylene bekannt sind. In früheren Arbeiten wurden, ausgehend von Trimethylbleidiazooessigester, neben Acetylen auch aktivierte Olefine zur Cyclisierung mit Erfolg eingesetzt (26). Es entstanden neben Pyrazolen dabei die weniger stabilen Pyrazoline, die eine noch größere Variationsbreite der metallorganischen Cyclisierungen ermöglichen. Es mußte auch bei Olefinen von aktivierten Dipolarophilen ausgegangen werden um eine Cyclisierung zu erhalten.

1. Präparative Aspekte zur Darstellung von Organometallpyrazolen

In vorliegender Arbeit wurde der Einsatz der Alkylmetallreste auf die Methylvariante begrenzt, um aus der möglichen Vielzahl einen repräsentativen Vertreter des jeweiligen Metalls zu bekommen. Aethylmetalldiazoderivate haben ebenfalls gute Ausbeuten an Pyrazolen ergeben, erschweren aber in vielen Fällen die eindeutige Zuordnung in der 1H -NMR- oder UR-Spektroskopie. An entsprechender Stelle wird darauf näher eingegangen. Aus gleichen Gründen wurde nur Acetylendicarbonsäuredimethylester eingesetzt.

Die Darstellung der Methylmetalldiazoverbindungen erfolgte nach der allgemeinen Gleichung über das Silazan, Amid bzw. Silylamid:



wobei L die Summe der organischen Liganden am Metallatom M darstellt. $L = CH_3$, $M = Sn, Pb, Hg, As, Sb, Bi$. $R = CH_3, C_2H_5$ oder $Si(CH_3)_3$, $R' = COCH_3, COOC_2H_5, COC_6H_5$ und H, wobei $R' = H$ eine Sonderstellung bei allen erwähnten metallorganischen Verbindungen einnimmt. Von Blei, Quecksilber, Arsen, Antimon und Wismut sind bisher nur das Bis(-methylmetall)diazomethan bekannt.

In früheren Arbeiten wurde bereits auf die Reaktivität und die Eignung als Dipol für eine Cyclisierung hingewiesen. Die Ausgangsverbindungen zur Darstellung der Diazoalkane mußten auf die Reaktivitäten der jeweiligen Metallamide abgestimmt werden. So kamen beim Zinn, Arsen und Antimon das Dimethyl- bzw. Diäthylamid zur Anwendung. Bei Blei und Quecksilber konnten die weniger reaktiven Silazanvarianten verwendet werden, während bei Wismut nur das gemischte Methylsilylamid zufriedenstellende Ausbeuten lieferte (27). Voraussetzung für gute Ausbeuten und eindeutige Reaktionswege war der Einsatz von überschüssigem Diazomethan, da sich aus früheren Arbeiten zeigte, daß nicht umgesetztes Silazan bzw. Amid sich nur sehr schwer und teilweise nur mit Zersetzung von dem Metалldiazomethan trennen läßt. Es konnte auf diesem Wege sowohl das Blei als auch das Zinn-diazomethan als kristalline Ausgangsverbindung erhalten werden.

Die Umsetzungen der größtenteils sehr luft- und hydrolyseempfindlichen Metалldiazoverbindungen erfolgte unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsschluß in wasserfreiem frisch destilliertem Aether. Benzol hatte sich weniger gut bewährt, da die entsprechenden Heterocyclen nur in Aether kristallin anfielen. Bei Quecksilber und Antimon konnte das anfangs anfallende hochviskose ölige Pyrazol erst durch Waschen und Unterkühlen nach mehreren Tagen zum Kristallisieren gebracht werden. Die übrigen Metalle ergaben mit ihren Diazoverbindungen weiße bis cremefarbene Pulver oder massive Kristalle von teils fruchtig-aromatischem Geruch mit charakteristischen Schmelzpunkten und von erstaunlicher Stabilität; Quecksilberpyrazole sind dabei noch besonders zu erwähnen. Neben den erfolgreich durchgeführten Arbeiten zur Darstellung der Quecksilberdipyrazole, ausgehend von den Verbindungen Quecksilber-bis(diazoessigsäureäthylester) und Quecksilber-bis(diazoaceton), gelang vom Bis(methyl-quecksilber)diazomethan unter Einsatz von zwei Teilen Acetylen-

dicarbonsäuredimethylester ein methylquecksilber-substituiertes Diazanorbornadienderivat.

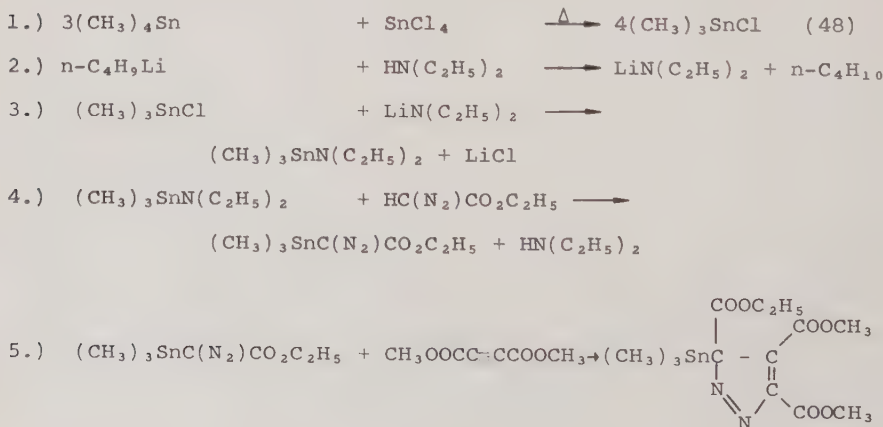
Die erhaltenen Verbindungen wurden spektroskopisch untersucht (UR, Raman, ^1H -NMR, Massenspektren) und durch C, H, N-Analysen und Metallbestimmungen identifiziert.

2. Ausgangsverbindungen und Reaktionswege

Wie anfangs erwähnt, reagieren die metallorganischen Silazane und Amide sowie Silylamide mit C-H-aciden Diazoverbindungen unter Bildung von reaktiven 1,3-dipolaren metallorganischen Diazoalkanen. Die Amide und Silazane sind sehr reaktionsfreudige Verbindungen die unter wasserfreiem Inertgas gehandhabt werden müssen (28,45,46). Sie werden aus dem Alkylmetallhalogen, meist Chlorid, und einem Lithiumdialkylamid bzw. Lithiumsilazan hergestellt. Da diese Lithiumverbindungen sehr unbeständig sind, werden sie immer frisch aus n-Butyllithium und dem entsprechenden Amin bzw. Silylamin hergestellt (47). Die Alkylmetallhalogene werden teils aus dem Metall, teils aus Metallhalogenen und einem Alkylmetall gewonnen.

2.1. Reaktionsfolge zur Darstellung der Organozinnypyrazole

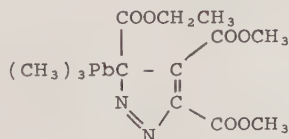
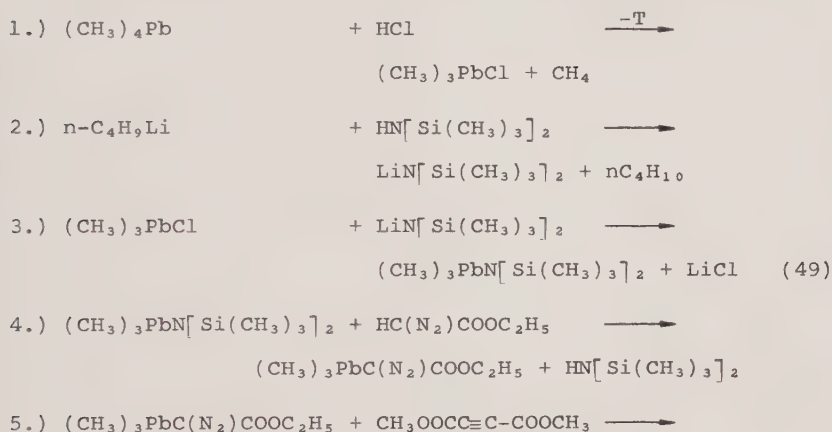
Am Beispiel des Zinns ergibt sich folgender Reaktionsweg:



Es war dabei auf absolut wasserfreie Reaktionsmedien zu achten.

2.2. Reaktionsfolge zur Darstellung der Organobleipyrazole

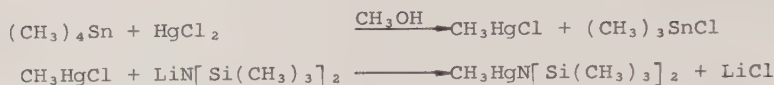
Bei Blei wurde anstelle des Amids das weniger reaktive Silazan verwendet, so daß die Reaktionsfolge wie folgt aussieht:



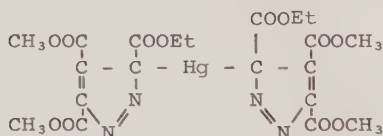
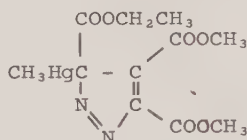
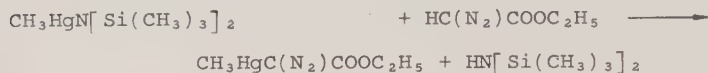
2.3. Reaktionsfolge zur Darstellung der Organoquecksilberpyrazole

Für die Darstellung der Ausgangsverbindungen zur Darstellung der quecksilberorganischen Pyrazole wurde das Methylquecksilbersilazan (50) bzw. das Disilazan (51) verwendet und verlief ähnlich der Silazandarstellung des Bleis. Das Alkyl-

quecksilbersilazan stellt man zweckmäßig über die Stufen



her. Als weitere Reaktionsfolge ergibt sich:



2.4. Reaktionsfolge zur Darstellung der Organo- Antimon- und Wismutpyrazole

Arsen- und Antimonversuche liefen über das Dialkylamid, das ebenfalls aus dem Alkylmetallhalogen dargestellt wurde (52, 53, 54). Diazoreaktion und Cyclisierung verliefen dann analog der Reaktionen des Zinns.

Die extrem temperaturempfindlichen Wismutdialkylamine wurden über das Dimethylwismut-N-methyl-N-silylamid nach folgendem

3. Strukturen metallorganischer Pyrazole unter Berücksichtigung spektroskopischer Methoden

3.1. Massenspektroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe massenspektroskopischer Untersuchungen konnten nähere Hinweise über die Struktur der dargestellten metallorganischen Pyrazole gewonnen werden. Es lassen sich bei den hohen Massenzahlen zwei Fragmentgruppen unterscheiden: Die erste Gruppe besitzt einen metallorganischen Rest, während in die zweite Gruppe alle restlichen rein organischen Fragmente fallen. Der Schwerpunkt soll in den folgenden Untersuchungen auf der ersten Gruppe liegen. Die Unterscheidung erleichtert die Zuordnung aufgrund der den Metallen charakteristischen Isotopenzusammensetzung. Wie aus früheren Arbeiten (26) hervorgeht, kann bei Zinn und Blei eine Fragmentierung durch Abgabe jeweils einer Methylgruppe bestätigt werden, wobei das Isotopenmuster nur geringfügig durch Protoneneinzelabgabe verschoben wird. Der allen metallorganischen Verbindungen gemeinsame Pyrazolring zeigt unterhalb der Massenzahl des jeweiligen Metalls ein ähnliches Fragmentierungsschema und konnte teilweise über das Spektrum des rein organischen Pyrazols zugeordnet werden.

Rekombinationen in dem Maße, wie sie bei den Ausgangsverbindungen der Diazoalkane auftraten und speziell vermehrt bei den metallorganischen Diazomethanen, die die Zuordnung erschwerten, konnten nicht beobachtet werden.

Bei fast allen metallorganischen Pyrazolen fällt der sehr intensive Methylmetallpeak auf und wurde deshalb als Basispeak für die Intensitätsvergleiche herangezogen; als gute Abgangsgruppe war meist auch der Pyrazolring zu finden.

Bei allen Verbindungen handelte es sich um kristalline Substanzen von definierten Schmelzpunkten, so daß die Aufnahme der Massenspektren problemlos war. Im folgenden soll auf die charakteristischen Fragmente der metallorganischen Pyrazole näher eingegangen werden.

3.1.1. Massenspektren der Organozinnpyrazole

Die Massenspektren der Zinnpyrazole sind durch die für das Zinn charakteristische Isotopenmuster gekennzeichnet; mit 10 Isotopen ist es das isotopenreichste Element überhaupt. Die größte Massendifferenz beträgt $124-112=12$, die aber noch innerhalb der charakteristischen Methylfragmentierung liegt. Auf die bevorzugte Abspaltung von einer bzw. drei Methylgruppen wurde bereits hingewiesen. Mit geringen Abweichungen trifft dies für die hier untersuchten Pyrazole ebenfalls zu.

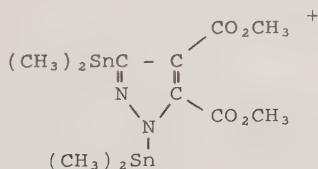
Bei einem Isotopenverhältnis, das der nachstehenden Tabelle entnommen werden kann, ergeben sich für die Cyclisierungen der vier Zinndiazoverbindungen die folgenden Molekülmassenzahlen m/e , denen das Isotop ^{120}Sn mit 32,5 % zu Grunde liegt.

$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{CN}_2$	= 512
$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	= 420
$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COCH}_3$	= 390
$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$	= 452

Isotopenverteilung und prozentuale Häufigkeit des Zinns (58)

Isotop	112	114	115	116	117	118	119	120	122	124
%	1	0,68	0,34	14,4	7,5	24,1	8,6	32,5	4,7	5,9

In keinem Fall konnte allerdings der Molekülpeak M^+ gefunden werden. Das um eine Methylgruppe verminderte Molekülfragment war dagegen teilweise so intensiv, daß es als Basispeak zum prozentualen Vergleich mit herangezogen werden konnte. Daraus erweist sich, daß die Zinn-Ringbindung neben einer Gesamtabspaltung des relativ stabilen Ions $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ erhalten bleibt. So wird nach Abgabe je eines Methylradikals das Ion

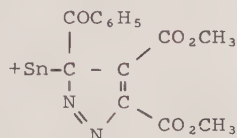


mit der Massenzahl $m/e = 482$ und einer Intensität von 100 % registriert. Bei der weiteren Fragmentierung konkurriert die Ringspaltung unter Stickstoffabgabe mit der Methylgruppenabgabe. Wie später beim Blei gezeigt wird, unterscheiden sich hierin die Zinnpyrazole von den Bleihomologen. In früheren Arbeiten (59) wurde gezeigt, daß dies auf erhöhte Metall-Kohlenstoffbindungsenergie zurückzuführen ist. Vergleicht man den rein organischen Teil der Fragmentierung mit dem des rein organischen Pyrazoles, so können nur wenige, meist niedere Bruchstücke wiedergefunden werden. Die Zinn-Kohlenstoffbindung mit einem relativ hohen Ionisierungspotential bedingt die bevorzugte Ringspaltung, so daß nach Stickstoffabgabe eine ganze Reihe von Rekombinationen entstehen. Es bilden sich mit Methyl- und Wasserstoffradikalen und dem C_3 -Rest des Ringes ein- und zweifach zinnsubstituierte Alkane bzw. Alkene. Als weiterer, für alle vier Zinnpyrazole charakteristischer Peak ist bei $m/e = 165$ das $(CH_3)_3Sn^+$ -Fragment mit einer Intensität von ebenfalls in fast allen Fällen 100 % zu erwähnen. Mit wesentlich geringerer Häufigkeit tritt das Ion $(CH_3)_2Sn^+$ ($m/e = 150$) auf, während CH_3Sn^+ ($m/e = 135$) und Sn^{2+} ($m/e = 120$) wieder sehr intensiv sind. Entgegen früheren Mitteilungen konnte bei dem Bis(trimethylmetall)pyrazol eine Dimerisierung der Alkylmetallreste vom Zinn und Blei nicht nur beim Diazomethanprodukt, sondern auch beim entsprechenden Pyrazol bestätigt werden.

Einen weiteren Beweis für die Methylradikalfragmentierung erbrachte ein Vergleichsspektrum der Verbindung 3-Trimethylzinn, 3,4,5-carbäthoxypyrazol. Auch hier werden wie beim Acetylendicarbonsäuredimethylesterprodukt zunächst Methylradikale abgespalten, bevor Kohlenstoffsauerstoffbindungen bzw. Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen der Carbonsäuregruppierung getrennt werden.

Bei den beiden Pyrazolen aus den Diazoaceton- und Diazoacetophenonverbindungen ergeben sich in der Alkylmetallfragmentierung zwei grundsätzliche Unterschiede. Das $^+COCH_3$ -Ion, das eine relativ gute Abgangsgruppe ist, wird an zweiter Stelle unmittelbar nach der ersten Methylgruppe abgegeben. Das reine Metall-Ringsystem erscheint dann mit bekannter Intensität, nachdem offensichtlich eine Umlagerung eines Methylradikals zum Stick-

stoff stattgefunden haben muß. Anders beim 3-Trimethylzinn, 3-acetophenon, 4,5-carbonsäuredimethylesterpyrazol. Hier treten sterische Faktoren in den Vordergrund, obwohl zunächst der Phenylring stabilisierend auf das Pyrazol wirkt. Die Intensität des Fragments

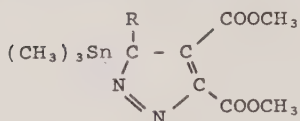


ist demzufolge sehr gering, dafür die des um den Acetophenonrest verminderten Fragmentes erstaunlich hoch. Vom Zinn sei hier nochmals auf die erhöhte Tendenz zur Bildung von Alkylmetallhydridionen hingewiesen, die beim Blei weniger ausgeprägt ist.

Auf die nicht metallisch substituierten Pyrazolreste und deren Fragmente soll nicht weiter eingegangen werden. Es entstehen den übrigen Substituenten entsprechende Fragmente, die auch vom metallorganischen Rest abhängen. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten metallorganischen Ionen mit ihren Massenzahlen und Intensitäten aufgeführt.

Tabelle I

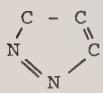
Fragmentierung der Organozinnpyrazole des Typs



für R = (CH₃)₃Sn, COOC₂H₅

= COCH₃, COC₆H₅

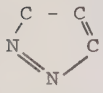
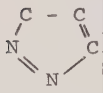
bezogen auf ¹²⁰Sn

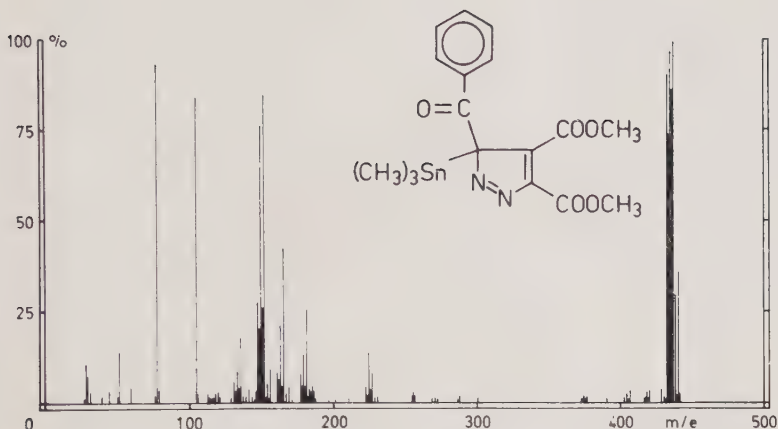
Ring	Ringsubstituent R = (CH ₃) ₃ Sn	Methylzinnrest	Massenzahl (m/e)	Intensität (%)
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ (CH ₃) ₃ Sn	(CH ₃) ₃ Sn	512	0
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , (CH ₃) ₂ Sn	(CH ₃) ₂ Sn	482	68,3
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , H	CH ₃ Sn, CH ₃ Sn	452	5,2
	CO ₂ CH ₃ , (CH ₃) ₂ Sn	(CH ₃) ₂ Sn	424	3,5
	CO, (CH ₃) ₂ Sn	(CH ₃) ₂ Sn	392	2,8
- N ₂	CO ₂ CH ₃ , (CH ₃) ₂ Sn 2 H	(CH ₃) ₂ Sn	397	2,9
- N ₂	CO, (CH ₃) ₂ Sn, 3H	(CH ₃) ₂ Sn	367	2,1
	(CH ₃) ₂ Sn, 2 H	(CH ₃) ₂ Sn	367	2,1
- N ₂	(CH ₃) ₂ Sn, H	(CH ₃) ₂ Sn	337	4,5
	CO, CO ₂ CH ₃ , CH ₃	(CH ₃) ₂ Sn	316	5,1
	CO, CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ Sn	301	3,2
	CO, CO, H	(CH ₃) ₂ Sn	286	14,2
	CO, CH ₃	(CH ₃) ₂ Sn	257	2,8
- N ₂	CO, CO, CH ₃ , H	(CH ₃) ₂ Sn	258	5,0
	CO	(CH ₃) ₂ Sn	242	1,5
- N ₂	CH ₃	(CH ₃) ₂ Sn	201	18

Forts. Tab. I

Ring	Ringsubstituent R = (CH ₃) ₃ Sn	Methylzinnrest	Massenzahl (m/e)	Intensi- tät (%)
	OCH ₃	(CH ₃) ₂ Sn (CH ₃) ₂ Sn CH ₃ Sn Sn	166 150 135 120	46 100 89 52
	R = CO ₂ C ₂ H ₅			
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₂ CH ₃	(CH ₃) ₃ Sn	420	0
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ Sn	405	11,3
	CO, CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	CH ₃ Sn	345	9,2
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ C ₂ H ₅ , 4 H		259	100
	H	(CH ₃) ₂ Sn (CH ₃) ₂ Sn CH ₃ Sn Sn	165 151 135 120	5 2 1,4 1,2
	R = COCH ₃			
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , COCH ₃	(CH ₃) ₃ Sn	390	0
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , COCH ₃	(CH ₃) ₂ Sn	375	96,4
	COCH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO, CH ₃	(CH ₃) ₂ Sn	359	8,92
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , COCH ₃	Sn	345	14,5
	COCH ₃ , COCH ₃ , COCH ₃	(CH ₃) ₂ Sn	343	100
	CO, CO, COCH ₃	(CH ₃) ₂ Sn	313	9,4

Forts. Tab. I

Ring	Ringsubstituent R = COCH ₃	Methylzinnrest	Massenzahl (m/e)	Intensi- tät (%)
	OCH ₃ , OCH ₃ , H	(CH ₃) ₂ Sn	277	6,8
	OCH ₃ , OCH ₃ , H	Sn	247	3,6
	H, H	(CH ₃) ₂ Sn	216	4,0
	H, H	Sn	186	4,5
		(CH ₃) ₂ SnOCH ₃	181	8,3
		(CH ₃) ₃ Sn	165	67,5
		(CH ₃) ₂ SnH	151	93,1
		SnOCH ₃	151	93,1
		SnCH ₃	135	31,3
		Sn	120	5,0
	R = COC ₆ H ₅			
	COC ₆ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₃ Sn	452	0
	COC ₆ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ Sn	437	100
	COC ₆ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO	(CH ₃) ₂ Sn	421	4
	COC ₆ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	Sn	407	3,6
	COC ₆ H ₅ , CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ Sn	377	1,93
	H	(CH ₃) ₂ Sn	225	13,7
	H	Sn	185	4,56
		(CH ₃) ₂ SnOCH ₃	181	25,3
		(CH ₃) ₃ Sn	165	42,6
		(CH ₃) ₂ Sn	150	26,2
		CH ₃ OSn	151	84,8
		CH ₃ Sn	135	17,9
		Sn	120	



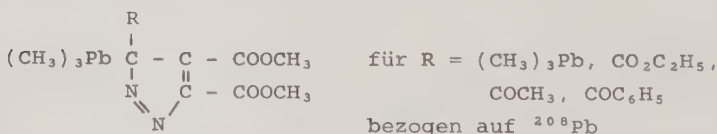
3.1.2. Massenspektren der Bleipyrazole

Blei mit den drei Isotopen ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb im Verhältnis von annähernd 1:1:2 (60) läßt sich in den aufgenommenen Massenspektren leicht erkennen. Bei allen Pyrazolverbindungen konnte wie beim Zinn kein Molekülion nachgewiesen werden. Auch hier ist das stufenweise Fragmentieren durch Abgabe von Methylradikalen zu beobachten. Es fällt jedoch auf, daß die größten Intensitäten bei den Alkylbleiresten $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ ($m/e = 253$), $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^+$ ($m/e = 238$), $(\text{CH}_3)\text{Pb}^+$ ($m/e = 223$) und Pb^+ ($m/e = 208$) liegen. Eine Bestätigung dafür, daß hier der mesomeriestabilisierte Ringbindungsanteil und die Alkylmetallbindung in ihrer Größe gegenüber dem Metall-Pyrazolbindungsanteil überwiegen. Das Ionisierungspotential ergibt vom Zinn zum Blei ein Absinken von ca. 0,5 eV (59, 61). Der $d\pi$ - $p\pi$ Wechselwirkungsanteil steigt vom Zinn zum Silizium an, so daß $(\text{CH}_3)_n\text{M}$ (für

n = 1, 2, 3) Ionen ergibt, die für M = C ohne d-Orbitale nicht gefunden werden. In Vergleichsspektren wird z.B. PhSi^+ , aber kein PhC^+ gefunden. Beim Blei allerdings werden diese Bindungsgewinne durch den relativ großen Atomradius und durch sterische Faktoren wieder abgebaut. So sind Alkylbleigruppen, die offenkettige Ringfragmente enthalten, nur wenig zu beobachten und nur im Falle des sterisch begünstigten Acetonderivates registriert worden. Es wird vielmehr der gesamte Pyrazolring abgespalten, der bei den Bleiverbindungen mit relativ hoher Intensität auftritt. Pb-Pb-Rekombinationen, wie sie beim Zinn und dem Diazomethanderivat des Bleis gefunden werden, konnten nicht beobachtet werden. Beim weiteren Vergleich der Zinn- und Bleifragmente liefert das Massenspektrum keine eindeutigen Beweise dafür, daß im Falle des Diazomethanproduktes der zweite Methylbleirest kohlenstoff- oder stickstoffgebunden ist. Es werden zwar auch beim Blei Molekülonen wie z.B. $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}-\text{C}=\text{C}-\text{CHPb}(\text{CH}_3)_2$ gefunden, die jedoch durch Rekombination gebildet werden können und primär eine Umlagerung ausschließen. Andererseits werden Kohlenstoffketten gefunden, die mit den ursprünglichen organischen Resten substituiert sind, aber um die Massenzahl 28, also um Stickstoff, vermindert sind. Wie auch aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten hervorgeht, scheint der zweite Alkylmetallrest am Ringstickstoff gebunden zu sein.

Tabelle II

Fragmentierung der Organobleipyrazole des Typs



Ring	Ringsubstituent R = $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$	Methylblei	Massenzahl (m/e)	Intensität (%)
	$\text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, (\text{CH}_3)_3\text{Pb}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$	688	0

Forts. Tab. II

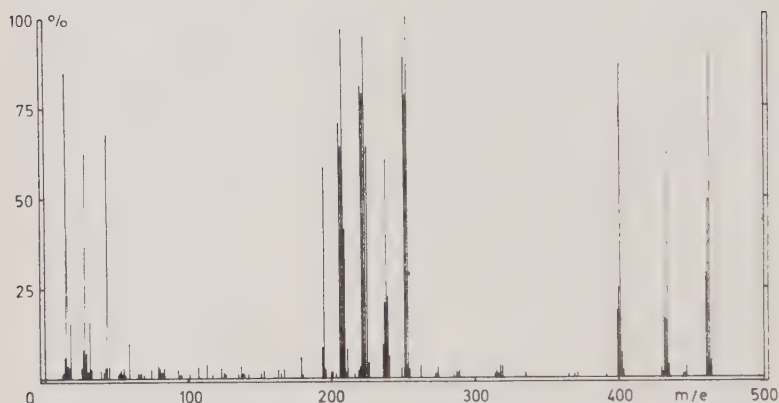
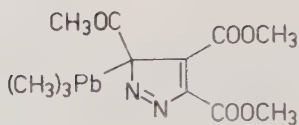
Ring	Ringsubstituent R = (CH ₃) ₃ Pb	Methylblei	Massenzahl (m/e)	Intensi- tät (%)
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , (CH ₃) ₂ Pb	(CH ₃) ₂ Pb	658	1,09
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CH ₃ Pb	CH ₃ Pb	628	1,24
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CH ₃ Pb	(CH ₃) ₂ Pb	643	1,27
	OCH ₃ , OCH ₃ , CH ₃ , (CH ₃) ₂ Pb	(CH ₃) ₂ Pb	617	7,4
	COOCH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CH ₃	(CH ₃) ₂ Pb	435	94
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , H	(CH ₃) ₂ Pb	421	3,1
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CH ₃	Pb	405	94,9
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , H	Pb	391	3,6
	CO, CH ₃ , 2 H	(CH ₃) ₂ Pb	347	5,14
	OCH ₃ C=C-CH-Pb(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ Pb	544	1,26
	HC-C=C-Pb(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ Pb	513	1,54
	H HC=C-C-CH ₃ CO	(CH ₃) ₂ Pb	319	1,62
	CO HC=C-C-CH ₃ H	Pb	289	1,18
		(CH ₃) ₃ Pb	253	100
		(CH ₃) ₂ Pb	238	58,5
		CH ₃ Pb	223	99,9
		Pb	208	

Forts. Tab. II

Ring	Ringsubstituent R = CO ₂ C ₂ H ₅	Methylblei	Massenzahl (m/e)	Intensi- tät (%)
	CO ₂ C ₂ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₃ Pb	508	1
	CO ₂ C ₂ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ Pb	493	24,1
	CO ₂ C ₂ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	CH ₃ Pb	478	3,5
	CO ₂ C ₂ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	Pb	463	21,5
	CO, CO, CO ₂ CH ₃ , CH ₃ , H	(CH ₃) ₂ Pb	433	2,2
	CO, CO, CO ₂ CH ₃ , H ₂	(CH ₃) ₂ Pb	419	8,5
	CO, CO, CO ₂ CH ₃ , H ₂	Pb	389	6,2
		(CH ₃) ₃ Pb	253	100
		(CH ₃) ₂ Pb	238	49
		CH ₃ Pb	223	69
		Pb	208	47
	R = COCH ₃			
	COCH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₃ Pb	478	0
	COCH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ Pb	463	90,9
	CO, COCH ₃ , CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₃ Pb	447	3,6
	COCH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	Pb	433	63,9
	CO, CO, COCH ₃	(CH ₃) ₂ Pb	401	86,6
	CH ₃	(CH ₃) ₂ Pb	317	6,1

Forts. Tab. II

Ring	Ringsubstituent	Methylblei	Massenzahl (m/e)	Intensi- tät (%)
- N ₂	C=C-C-CH ₃	(CH ₃) ₂ Pb	287	3,6
	C=C-CH ₃	(CH ₃) ₂ Pb	274	3,1
	H ₃ C-C	(CH ₃) ₂ Pb	262	3,9
		(CH ₃) ₃ Pb	253	100
		(CH ₃) ₂ Pb	238	60,6
		CH ₃ Pb	223	94,5
		Pb	208	96,5
	R = COC ₆ H ₅			
	COC ₆ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₃ Pb	540	0
	COC ₆ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ Pb	525	3,8
	COC ₆ H ₅ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	Pb	495	3,6
		(CH ₃) ₃ Pb	253	100
		(CH ₃) ₂ Pb	238	28,5
		(CH ₃)Pb	223	96,7
		Pb	208	87,4



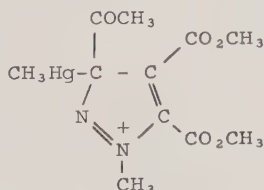
Daß auch hier das Methylradikal neben Wasserstoff das häufigste Rekombinierungsfragment ist, sei nochmals erwähnt. Diese Tatsache muß bei der Zuordnung der Pyrazolfragmente berücksichtigt werden. Die Äthylestervariante bringt massenspektroskopisch keine Besonderheiten. Hier wurde erstmals mit sehr geringer Intensität der Molekülpeak gefunden. Beim Acetophenonprodukt wurde bereits auf die erhöhte Abspaltungstendenz des metallorganischen Restes hingewiesen. In Tabelle II sind die metallorganischen Fragmente der vier Bleipyrazole aufgeführt.

3.1.3. Massenspektren der Quecksilberpyrazole

Bei Quecksilber mit den Isotopen 198 (10,2 %), 199 (17,3 %), 200 (23,1 %), 201 (13,2 %) und 202 (29,5 %) findet man in jedem Falle den Molekülpeak. Eine Tendenz der leichten Methylgruppenabgabe konnte nicht beobachtet werden, wie dies bei Sn und Pb der Fall ist. Beim 3-Methylquecksilber, 3-acetophenon 4,5-carbonsäuremethylesterpyrazol liegen die sterischen Faktoren durch die lineare C-Hg-C Anordnung für das Acetophenon günstiger als beim Zinn und Blei. Darüberhinaus trägt der Einfluß des Phenylringes auf den Pyrazolring zu dessen Stabilitätssteigerung bei. Beide Argumente dürften für die relativ hohe Intensität des Molekülpeaks verantwortlich sein. Es werden ähnlich wie bei Zinn und Blei bevorzugt Methoxygruppen, Carbmethoxygruppen und Phenyl- als auch Benzoylgruppen abgetrennt, wobei Fragmente wie z.B. $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{Py})^+$ minus OCH_3 und $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{Py})^+$ minus C_6H_5 gefunden werden (Py steht hier für den Pyrazolring). Auch der Methylquecksilber- und Quecksilberpeak sind vorhanden, jedoch liegen die Intensitäten in der Größenordnung der übrigen quecksilberorganischen Pyrazolreste.

Eine Tropyliumkationenbildung am rein organischen Heterocyclus ist unter den massenspektroskopischen Bedingungen nicht ausgeschlossen, wenn man die Massenzahlen $m/e = 301$ berücksichtigt, die mit $\Delta m/e = \text{CH}_2$ über dem vollständigen Ausgangspyrazol liegt. Die Bildungstendenz ist bekanntlich für Alkylphenylreste recht groß. Ein solches Fragment wird allerdings vom methylquecksilbersubstituierten Produkt nicht beobachtet.

Die stabile Methylquecksilberbindung tritt auch bei den übrigen Quecksilberpyrazolen auf, so daß mit guten Intensitäten die Molekülpeaks gefunden werden. Erstaunlich ist die Rekombinationsfähigkeit des Acetonderivates. Es wird neben dem Molekülpeak ein um 15 Massenzahlen darüberliegendes Kation nachgewiesen, das mit der Massenzahl $m/e = 457$ unter Aufnahme eines Methylkations am Stickstoff entstanden ist.



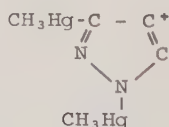
Diese Eigenschaft kann als Hinweis dafür dienen, das die Heterocyclen primär als Isopyrazole vorliegen, wo die Stickstoffposition im nicht umgelagerten Fall noch unbesetzt ist. Die Zahl der methylquecksilbersubstituierten Pyrazolfragmente ist hier erstaunlich hoch und läßt sich bis zur Massenzahl $m/e = 284$ verfolgen. Es entspricht dem Methylquecksilberpyrazolkern. Ihre Intensitäten liegen allerdings in der Größenordnung von nur 1 %. Neben den organischen Fragmenten CH_3^+ (100 %) und $^+\text{COCH}_3$ (78 %) sind auch hier die organischen Pyrazolfragmente dominierend.

Im Falle des Carbäthoxyderivates wird neben dem Molekülpeak $m/e = 472$ ebenfalls ein um 15 Massenzahlen höher liegendes Kation nachgewiesen. Darüberhinaus verläuft die Fragmentierung über die verschiedensten Methylquecksilberpyrazolbruchstücke bis zum Methylquecksilberpyrazolkern. Es konnten insgesamt 11 dieser Zwischenstufen registriert werden.

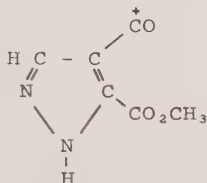
Fragmentierungen unter Abgabe des Pyrazolstickstoffs, wie es beim Zinn und Blei teilweise beobachtet wurde, tritt nicht auf. Die übrige Fragmentierung verläuft ähnlich wie es ein Kontrollspektrum des rein organischen Produktes zeigte.

Die Aethylquecksilberpyrazolvariante lässt sich unter Berücksichtigung der Massenzahl $m/e = 486$ für das Molekül und $m/e = 231$ für $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}$ auf bekannte Fragmentierung zurückführen und bringt keine Besonderheiten mit sich.

Eine Sonderstellung nimmt beim Quecksilber die 1,3-Methylquecksilber 4,5-carbomethoxypyrazolvariante ein. Wie bereits erwähnt, ließen sich 1:1 und 1:2-Umsetzungen des Bis(methylquecksilber)diazomethans mit dem Acetylderivat erzielen, was bei den übrigen Metallen nicht gelang. Neben der bereits erwähnten Fragmentierung des Pyrazolringes treten hier Bruchstücke auf, in denen beide Methylquecksilberreste vertreten sind bis hin zum Kation mit der Massenzahl $m/e = 498$. Es handelt sich um den zweifach methylquecksilbersubstituierten Pyrazolkern.

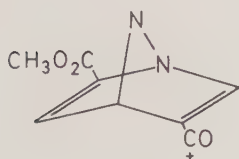


Daneben findet man auch Rekombinationen der Massenzahl $m/e = 434$ entsprechend einem Dimeren $[\text{CH}_3\text{Hg}-\text{Hg}-\text{CH}_3]^+$. Der Molekülpeak ist mit einer Intensität von 4,4 % vorhanden, bezogen auf die Massenzahl $m/e = 153$, die dem Ringfragment

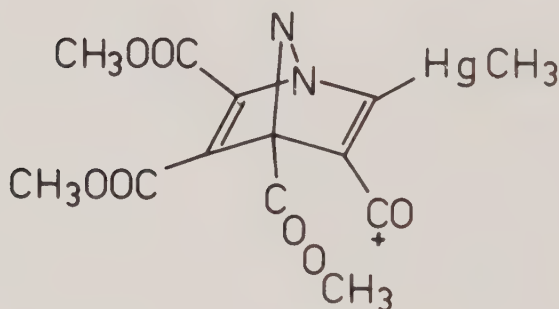


zukommt.

Im weiteren Spektrum treten beim 1:1-Produkt bereits bekannte methylquecksilbersubstituierte Pyrazolbruchstücke auf. Interessanter dürfte das Umsetzungsprodukt 1:2 sein. Es wird zwar kein Molekül der Massenzahl 758 gefunden, doch ein um 31 Massenzahlen vermindertes Bruchstück mit der stufenweise erfolgten Abspaltung von Wasserstoff bei $m/e = 727$ abwärts konnte mit einer rel. Intensität von ca. 4 % bezogen auf CH_3Hg registriert werden. Das durch eine Diels-Alder-Reaktion entstandene bicyclische System kann bis zur Massenzahl 163 zurückverfolgt werden und kommt folgendem Fragment zu:



Darüberhinaus wurden insgesamt 15 quecksilberorganische Reste zugeordnet, wovon 5 Fragmente auf ein rückgebildetes Pyrazol-system fallen. Auffallend ist ein Bruchstück der Massenzahl $m/e = 511$, das mit einer Intensität von 94,33 % auftritt. Aus dem Isotopenmuster ist es einem einfach quecksilbersubstituierten bicyclischen System zuzuordnen, das eine Methoxygruppe abgespalten hat.

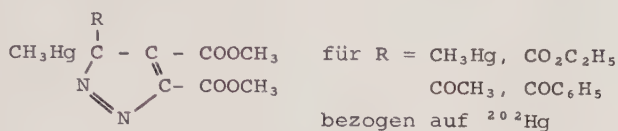


Durch die relativ breite Verteilung der Einzelpeaks, die bei zweifach quecksilbersubstituierten Pyrazolfragmenten auftritt und die von der statistischen Verteilung der verschiedenen Quecksilberisotope an ein und demselben Ringsystem abhängt, konnten ein- und zweifach substituierte Organoquecksilberfragmente unterschieden werden.

Die Zuordnung der restlichen Fragmente konnte nicht in allen Fällen eindeutig getroffen werden, da Rekombinationen und Fragmentierungen parallel verlaufen. Ein Versuch der Zuordnung ist in Tab. III gemacht. Sowohl beim Zinn und Blei als auch beim Antimon konnten keine 1:2-Additionen festgestellt werden. Entscheidend für die Bildung bicyclischer Heterocyclen sind sterische Faktoren der Substituenten, die im Falle der genannten Metalle recht ungünstig liegen.

Tabelle III

Massenspektrum der Quecksilberorganopyrazole des Typs

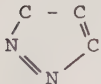
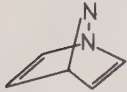


Ring	Ringsubstituenten R = HgCH ₃	Methyl- queck- silberr.	Massen- zahl (m/e)	Intensität (%)
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CH ₃ Hg	CH ₃ Hg	616	2,66
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , Hg	CH ₃ Hg	601	1,1
	CO, CO ₂ CH ₃ , CH ₃ Hg	CH ₃ Hg	584	1,37
	CO ₂ CH ₃ , CH ₃ Hg	CH ₃ Hg	557	14,1
	CO, CO, CH ₃ Hg	CH ₃ Hg	554	18,7
	CH ₃ Hg	CH ₃ Hg	498	1,44
	CO, CO ₂ CH ₃	CH ₃ Hg	368	11,5
	CO ₂ CH ₃ , CH ₃	CH ₃ Hg	355	1,87
	COOCH ₃	CH ₃ Hg	340	2,1
	CO	CH ₃ Hg	309	1,07
	CH ₃	CH ₃ Hg	298	1,1
		CH ₃ Hg	281	1,5
	CH ₃ -Hg-Hg-CH ₃ CO ₂ CH ₃		432	1,34
	C=C-C-CO ₂ CH ₃	CH ₃ Hg	371	18,0
	C=C-C	CH ₃ Hg	253	1,17
	OCH ₃	CH ₃ Hg	248	1,8
		CH ₃ HgCH ₃	232	58,6
		CH ₃ Hg	217	99,8
		Hg	202	92,8

Forts. Tab. III

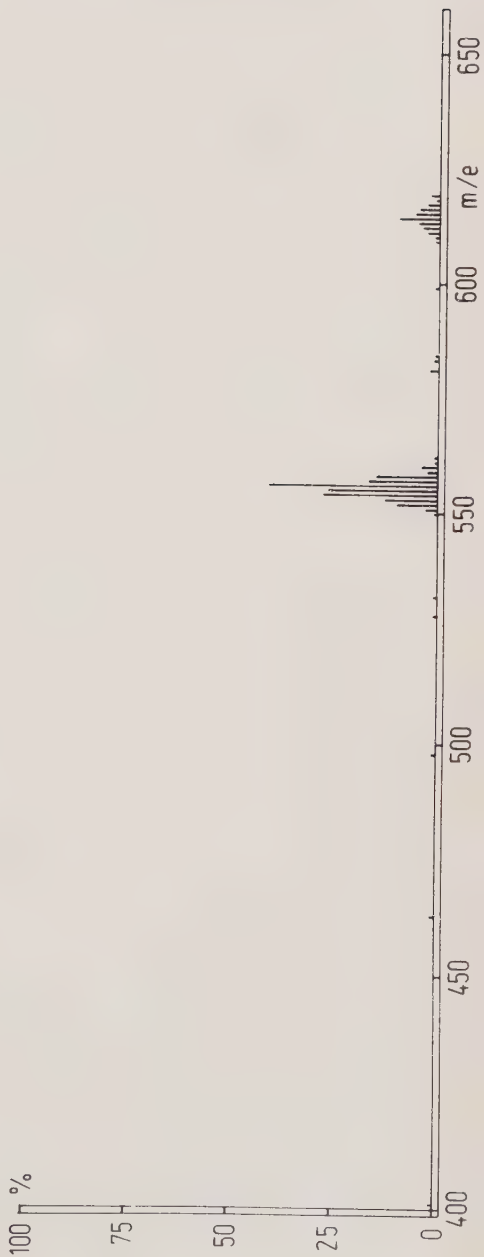
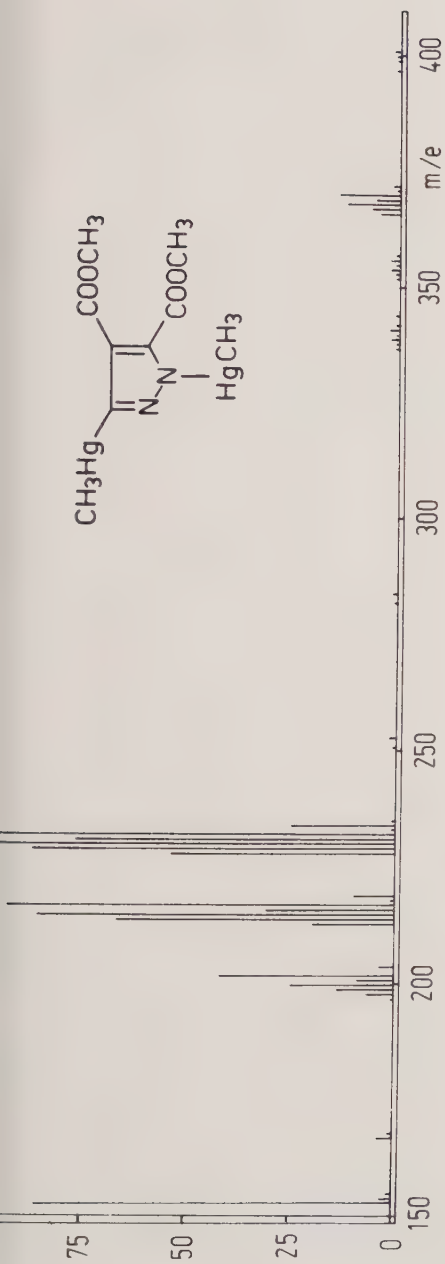
Ring	Ringsubstituenten R = CO ₂ CH ₂ CH ₃	Methyl- queck- silberr.	Massenzahl (m/e)	Intensi- tät (%)
	CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃ Hg	MW+15	0,5
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ Hg	472(MW)	5,9
	CO, CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ CH ₃	CH ₃ Hg	441	11,2
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	CH ₃ Hg	427	4,65
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ Hg	413	1,5
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	CH ₃ Hg	400	2,3
	CO ₂ C ₂ H ₅ , CO	CH ₃ Hg	381	1,1
	CO, CO ₂ CH ₃ , H	CH ₃ Hg	369	1,4
	R = CO ₂ C ₂ H ₅			
	CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ Hg	342	2,5
	CO, 3 H	CH ₃ Hg	312	0,8
	3 H	CH ₃ Hg	284	1,2
		CH ₃ Hg	217	10,0
		Hg	202	3,3
	R = COCH ₃			
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , COCH ₃	CH ₃ Hg	442(MW)	4,7
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO	CH ₃ Hg	427	24,7
	CO, CO ₂ CH ₃ , COCH ₃	CH ₃ Hg	411	5,1
	CO, CO, COCH ₃	CH ₃ Hg	381	1,2
	CO, CO ₂ CH ₃	CH ₃ Hg	368	1,1
	CO, COCH ₃	CH ₃ Hg	352	1,2
	CO ₂ CH ₃ , 2 H	CH ₃ Hg	342	1,0
	COCH ₃	CH ₃ Hg	324	0,9
	CO	CH ₃ Hg	308	1,1
	3 H	CH ₃ Hg	284	0,7

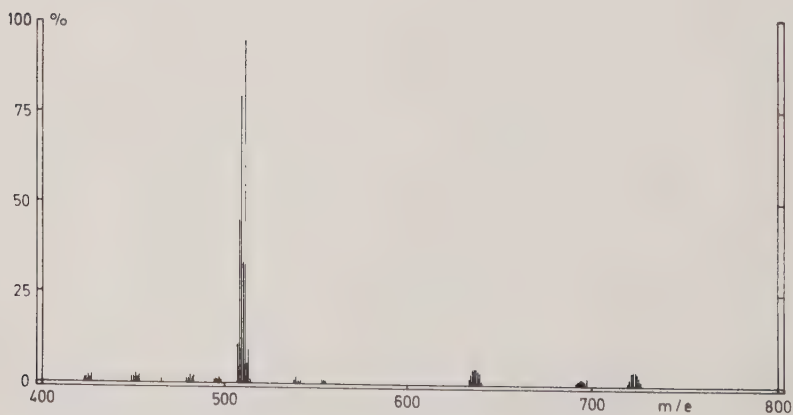
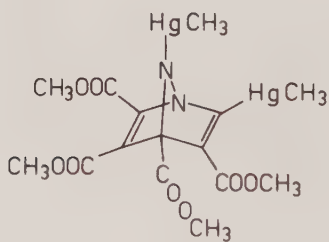
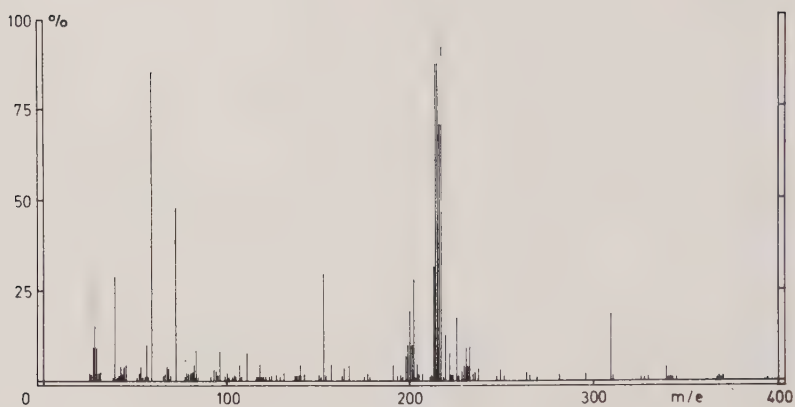
Forts. Tab. III

Ring	Ringsubstituenten R = COCH ₃	Methyl- queck- silberr.	Massenzahl (m/e)	Intensi- tät (%)
		CH ₃ Hg Hg	217 202	13,5 1,7
	R = COC ₆ H ₅			
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , COC ₆ H ₅	CH ₃ Hg	504	5,34
	CO ₂ CH ₃ , CH ₃ , COC ₆ H ₅	Hg	489	5,64
	CO, CO ₂ CH ₃ , COC ₆ H ₅	CH ₃ Hg	473	5,64
	CO ₂ CH ₃ , COC ₆ H ₅	CH ₃ Hg	445	0,7
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO	CH ₃ Hg	427	1,42
		CH ₃ Hg	417	5,96
		CH ₃ Hg	388	0,4
		CH ₃ Hg	360	0,6
	COC ₆ H ₅ , OCH ₃ , 2H	CH ₃ Hg	419	1,1
	COC ₆ H ₅ , 2H	CH ₃ Hg	388	0,4
	CO ₂ CH ₃ , 3H	CH ₃ Hg	343	0,6
	CO	CH ₃ Hg	309	0,7
	C-C=C, CO ₂ CH ₃ , COC ₆ H ₅	CH ₃ Hg	417	0,4
	C-C≡C, COC ₆ H ₅ + 2 H	CH ₃ Hg	360	0,6
		CH ₃ Hg	217	5,96
		Hg	202	0,7
	1:2-Produkt			
	4CO ₂ CH ₃ , CH ₃ Hg ²⁰²	CH ₃ Hg ²⁰²	758	0
	3CO ₂ CH ₃ , CO, CH ₃ Hg ²⁰²	CH ₃ Hg ²⁰²	727	0
	3CO ₂ CH ₃ , CO, CH ₃ Hg ²⁰⁰	CH ₃ Hg ²⁰²	725	2,6
	3CO ₂ CH ₃ , CO, CH ₃ Hg ²⁰⁰	CH ₃ Hg ²⁰⁰	723	3,97
	3CO ₂ CH ₃ , CO, CH ₃ Hg ¹⁹⁹	CH ₃ Hg ²⁰⁰	722	4,05
	2CH ₂ CH ₃ , 2CO,	CH ₃ Hg ²⁰²	696	1.58
	CH ₃ Hg ²⁰²			

Forts. Tab. III

Ring	Ringsubstituenten 1:2-Produkt	Methyl- quecksil- berr.	Massenzahl (m/e)	Intensi- tät (%)
	2CO ₂ CH ₃ , 2CO, CH ₃ Hg ²⁰¹	CH ₃ Hg ²⁰²	695	1,6
	2CO ₂ CH ₃ , 2CO, CH ₃ Hg ²⁰¹	CH ₃ Hg ²⁰¹	694	1,96
	2CO ₂ CH ₃ , 2CO, CH ₃ Hg ²⁰⁰	CH ₃ Hg ²⁰¹	693	1,83
	2CO ₂ CH ₃ , 2CO, CH ₃ Hg ²⁰⁰	CH ₃ Hg ²⁰⁰	692	1,34
	2CO ₂ CH ₃ , 2CO CH ₃ Hg ¹⁹⁹	CH ₃ Hg ²⁰⁰	691	1,04
	2CO ₂ CH ₃ , CH ₃ Hg ²⁰²	CH ₃ Hg ²⁰²	640	1,19
	4CO ₂ CH ₃ , CH ₃	CH ₃ Hg ²⁰²	555	1,13
	4CO ₂ CH ₃	CH ₃ Hg ²⁰²	541	2,53
	3CO ₂ CH ₃ , CO	CH ₃ Hg ²⁰²	510	33,02
	3CO ₂ CH ₃ , CH ₃	CH ₃ Hg ²⁰²	496	1,16
	3CO ₂ CH ₃	CH ₃ Hg ²⁰²	481	2,25
	2CO ₂ CH ₃ , 2CO	CH ₃ Hg ²⁰²	480	1,47
	2CO ₂ CH ₃ , CO, H	CH ₃ Hg ²⁰²	453	2,49
	2CO ₂ CH ₃	CH ₃ Hg ²⁰²	423	1,46
	2CO, 1H, CH ₃ Hg ²⁰²	CH ₃ Hg ²⁰²	555	1,13
	CO ₂ CH ₃ , CH ₃ Hg ²⁰²	CH ₃ Hg ²⁰²	555	1,13
	CH ₃ Hg	CH ₃ Hg	498	1,18
	CO, CO ₂ CH ₃	CH ₃ Hg	368	1,1
	CO ₂ CH ₃	CH ₃ Hg	340	1,2
		CH ₃ Hg	217	100
		Hg	202	27,96

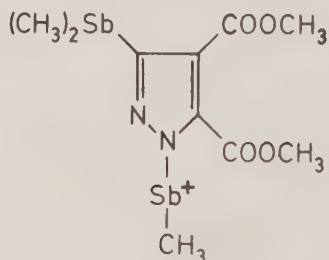




Vom Quecksilber lassen sich auch lineare, bifunktionelle Diazoalkane darstellen, die interessante quecksilberverbrückte Heterocyclen ergeben. Zwei Vertreter dieser Klasse wurden der 1,3-dipolaren Cycloaddition unterworfen und ergaben die erwarteten Produkte. Sowohl vom Quecksilberbisdiazoessigester als auch vom Quecksilberbisdiazoacetone konnten kristalline Substanzen gewonnen werden, deren massenspektroskopische Untersuchungen jedoch keinen Molekülpeak lieferten. Die fehlenden Quecksilberpyrazolfragmente oberhalb 202 deuten daraufhin, daß die Hg-C-Bindungen energetisch sehr niedrig liegen, so daß sie bereits bei geringer Einstrahlungsenergie (15 eV) gelöst werden. Ringfragmente, wie sie in vorangegangenen Zuordnungen zu finden waren, konnten allerdings nachgewiesen werden.

3.1.4. Massenspektren der Antimon- und Wismutpyrazole

Antimon besitzt nur zwei Isotope, ^{121}Sb mit einer Häufigkeit von 62,5 % und ^{123}Sb mit 37,5 %. Gekennzeichnet durch die jeweilige Massendifferenz von $m/e = 2$ wurde auch beim Antimon die bereits erwähnte bevorzugte Abgabe einer Methylgruppe beobachtet. Man findet keinen Molekülpeak, dafür kann der mit dem CH_3Sb -Rest substituierte Pyrazolring nachgewiesen werden, der im Falle des 3-Dimethylantimon 3-carbäthoxy 4,5-carbmethoxypyrazols ein ähnliches Fragmentierungsschema zeigt, wie es beim Zinn, Blei und Quecksilber gefunden wurde. Gleiches gilt mit kleinen Abweichungen für das 1,3-Dimethylantimon 4,5-carbmethoxypyrazol. Hervorzuheben ist jedoch die stufenweise Abspaltung der Methylgruppe nur eines Methylantimonsubstituenten, so daß bei $m/e = 472$ für ^{121}Sb das Fragment

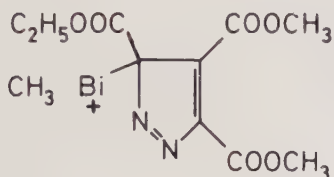


gefunden wird. Für die Intensitäten der Einzelpeaks gilt hier das Gleiche, was über die statistische Verteilung der Isotope beim Zinn, Blei und Quecksilber gesagt wurde.

Rekombinationen des Typs $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{CH}_3\text{Sb}-\text{SbCH}_3$ konnten nicht beobachtet werden.

Beim Wismut war aus Stabilitätsgründen nur die Diazoessigester-variante für eine erfolgreiche Umsetzung zu verwenden. Die bevorzugte Methylgruppenabspaltung wird auch hier gefunden. Neben dem bereits bekannten Fragmentierungsschema des organischen

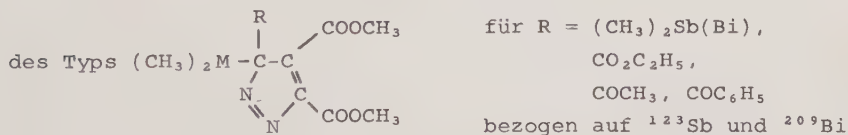
Restes wird als höchste Massenzahl $m/e = 494 - 15 = 479$ gefunden, was dem Kation



mit einer Häufigkeit von 0,5 % entspricht. Das Zuordnen wurde durch das Auftreten des Wismuts mit nur einer Massenzahl erschwert und eine Unterscheidung zwischen organischem und metallorganischem Bruchstück war nicht immer eindeutig. Die weiteren Fragmente können aus der Tabelle IV ersehen werden.

Tabelle IV

Massenspektren der Organoantimon- und Organowismutpyrazole

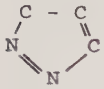


Ring	Ringsubstituent $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{Sb}$	Methyl- antimon	Massen- zahl (m/e)	Intensi- tät (%)
	$\text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{Sb}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$	488	0
	$\text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{Sb}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$	473	1,75

Forts. Tab. IV

Ring	Ringsubstituent R = (CH ₃) ₂ Sb	Methyl- antimon	Massen- zahl (m/e)	Intensi- tät (%)
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , 3H	CH ₃ Sb	323	7,15
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , 2H	CH ₃ Sb	322	35,9
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , H	CH ₃ Sb	321	100
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	CH ₃ Sb	320	94,37
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃	Sb	305	7,87
	CO, CO ₂ CH ₃	CH ₃ Sb	289	94,8
	CO, CO ₂ CH ₃	Sb	274	8,13
	CO ₂ CH ₃	CH ₃ Sb	261	2,13
	2H	CH ₃ Sb	204	7,72
	OCH ₃	CH ₃ Sb	169	19,03
		(CH ₃) ₃ Sb	168	7,56
		(CH ₃) ₂ Sb	153	51,82
		(CH ₃)SbH	139	10,01
		(CH ₃)Sb	138	24,28
		Sb	123	9,26
	R = CO ₂ C ₂ H ₅			
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ Sb ¹²³	408	0
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ C ₂ H ₅	(CH ₃)Sb ¹²³	393	2,37
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃ Sb ¹²¹	391	3,10
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO	Sb ¹²³	333	3,56
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO	Sb ¹²¹	331	5,34
	CH ₃ , CH ₃ , 2H	CH ₃ Sb ¹²³	234	1,03
	CH ₃ , CH ₃ , 2H	CH ₃ Sb ¹²¹	232	2,64
	CH ₃ , 2H	CH ₃ Sb ¹²³	219	2,35
	CH ₃ , 2H	CH ₃ Sb ¹²¹	217	6,24
	CH ₃	CH ₃ Sb ¹²¹	215	3,15
		CH ₃ Sb ¹²³	202	1,58
		CH ₃ Sb ¹²¹	200	1,03
		CH ₃ SbOCH ₃	169(167)	1,31(2,13)
		(CH ₃) ₂ Sb	153(151)	8,24(7,87)
		(CH ₃)Sb	138(136)	4,93(6,64)
		Sb	123(121)	6,13(4,81)

Forts. Tab. IV

Ring	Ringsubstituent R = CO ₂ C ₂ H ₅	Methyl- wismut	Massen- zahl (m/e)	Intensi- tät (%)
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₂ Bi	494	0
	CO ₂ CH ₃ , CO ₂ CH ₃ , CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃ Bi	479	5,19
	CO, CO, CO ₂ C ₂ H ₅ , 2H	CH ₃ Bi	419	5,21
	CO ₂ CH ₃ , CH ₃ , 4H	CH ₃ Bi	366	4,88
	CO ₂ CH ₃ , 4H	CH ₃ Bi	351	3,84
	CO, CH ₃ , 5H	CH ₃ Bi	336	2,65
	CO ₂ CH ₃ , 4H	Bi	336	2,65
		(CH ₃) ₃ Bi	254	100
		BiOC ₂ H ₅	254	100
		(CH ₃) ₂ BiH	240	88,25
		CH ₃ OBi	240	88,25
		(CH ₃) ₂ Bi	239	100
		CH ₃ Bi	224	100
		CH ₂ Bi	223	100
		CHBi	222	95
		CBi	221	10,5
		BiH ₃	212	9,58
		BiH ₂	211	98,4
		BiH	210	90,83
		Bi	209	100

3.2. Untersuchungen mit Hilfe der magnetischen Kernresonanzspektroskopie

Ueber die ^1H -NMR-Spektroskopie hatte man bereits während der Versuche eine gute Möglichkeit, die Reaktionsschritte und Stufen routinemäßig zu verfolgen. Aus der metallorganischen Chemie vom Zinn, Blei, Quecksilber, Arsen, Antimon und Wismut sind eine Vielzahl von geeigneten alkyl- und arylmetallorganischen Verbindungen bekannt. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Umsetzung der übrigen bekannten Alkylmetall Diazoverbindungen mit Dipolarophilen nicht eingegangen und nur die jeweilige Methylmetall Diazoverbindung eingesetzt. Als repräsentativer Vertreter zeigt die Methylvariante in dem relativ einfach zu überschauenden ^1H -NMR-Spektrum die charakteristischen Werte der metallorganischen Pyrazole.

Auch beim Dipolarophil wurde nur die Methylvariante verwendet um das Spektrum nicht zu komplex werden zu lassen. Versuche zeigten, daß die Reaktivitäten der Aethylverbindungen sich nur unwesentlich von den der Methylverbindungen unterscheiden. Die Ermittlung der Kopplungskonstanten der magnetisch aktiven Metallisotope wurde darüber hinaus bei der Aethylverbindung durch Ueberschneidungen mit anderen Peaks erschwert.

Dadurch daß bis auf wenige Ausnahmen Acetylendicarbonsäuredimethylester eingesetzt wurde, hatte man im Pyrazol Carbmethoxygruppen mit unterschiedlicher Umgebung, so daß sich unterschiedliche Verschiebungen gegenüber den im Acetylsäureester zu einem Singulett zusammenfallenden Methylgruppen ergaben.

Bereits diese Aufspaltung in der Größenordnung von 1 - 11 Hz konnte als Anhalt für das Fortschreiten der Reaktion in der geplanten Richtung genommen werden.

3.2.1. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Zinnpyrazole

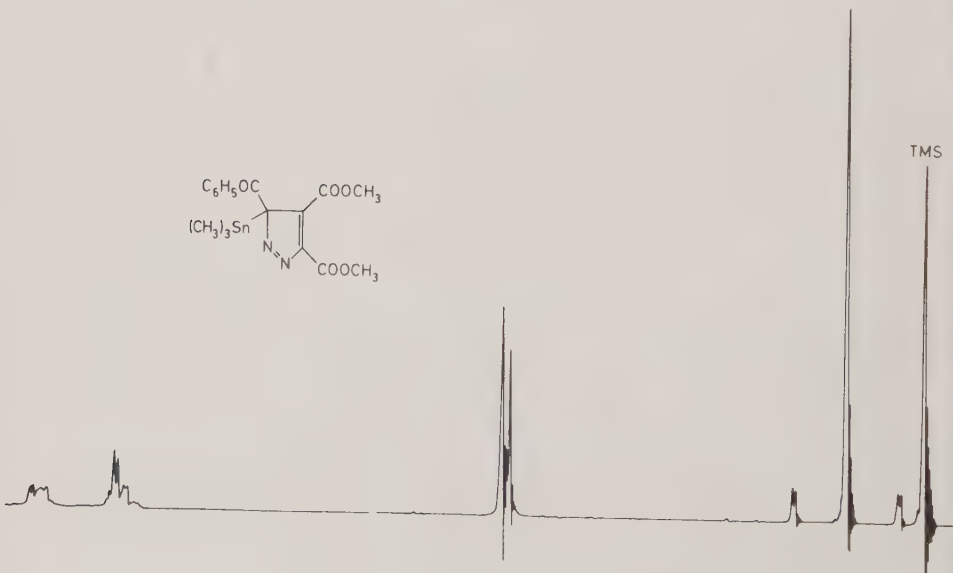
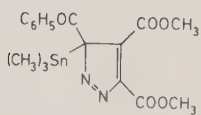
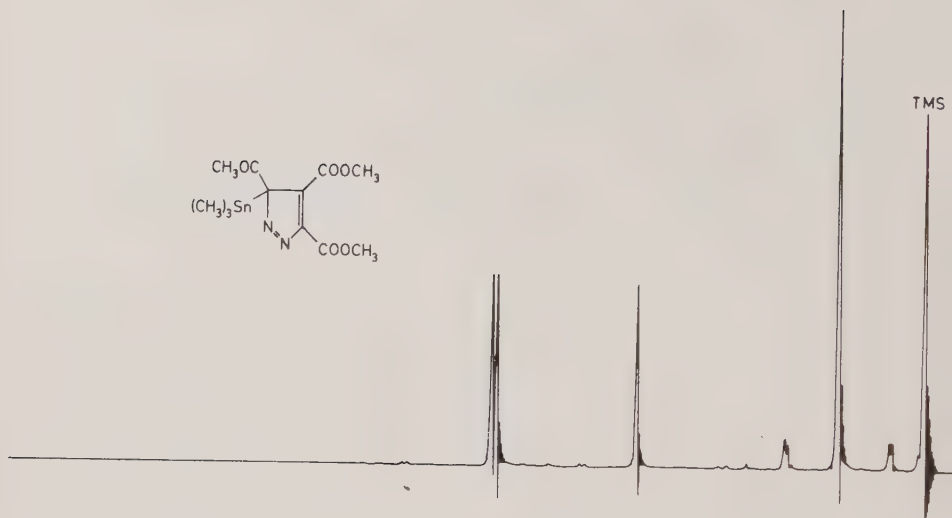
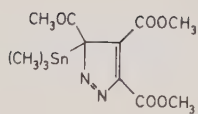
Zinn besitzt zwei Isotope, die kernmagnetisch aktiv sind: Es sind dies das Isotop ^{117}Sn und ^{119}Sn . Sie treten beide mit einer Häufigkeit von ca. 8 % auf, so daß ihre Spin-Spin-Kopplungssignale mit den Protonen im Spektrum gut zu sehen sind.

Der Peak der Methylmetallprotonen ist leicht durch die Dubletts der $^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3$ und $^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3$ -Signale zu ermitteln; er liegt genau zwischen den Satelliten. Die übrigen Peaks variieren mit den organischen Resten am Pyrazolring. Aus dem Trimethylzinndiazoessigsäureäthylester und dem Acetylendicarbonsäuredimethylester entsteht so der Heterocyclus 3-Trimethylzinn-3-carbäthoxy-4,5-carbmethoxy-isopyrazol, das in das entsprechende Pyrazol umlagert. Die Werte der Verschiebungen der Methylzinnprotonen $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ weichen von den im Diazoalkan vorliegenden Methylprotonen ab. Die Verschiebungen erfahren Vergrößerungen von 0,19 ppm beim Essigester auf 0,71 ppm beim entsprechenden Pyrazol. Dies ist für Methylzinnverbindungen relativ hoch und könnte so gedeutet werden, daß vom Methylmetallrest Elektronen in den heterocyclischen Aromaten abgezogen werden und damit eine Verschiebung zu niedrigerem Feld bedingen. Die übrigen Peaks der vier Zinnpyrazole stimmen mit den erwarteten Positionen überein. Charakteristisch sind die beiden Carbmethoxygruppen, die mit ihren Methylprotonen jeweils Singulets ergeben. Durch die unterschiedliche Substitutionslage ergibt sich die erwähnte Verschiebungsdifferenz von 1 bis 11 Hz. Betrachtet man die Positionen, so ist eine Gruppe dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom und eine den zwei Kohlenstoffatomen des Pyrazolringes benachbart. Postuliert wird hier, daß die Gruppe, die dem Stickstoff benachbart ist, die größere Verschiebung aufgrund der größeren Elektronegativität des N-Atoms besitzt. Es wird später nochmals näher darauf eingegangen. Vom Diazoessigesterprodukt ergibt sich bei 4,28 ppm das erwartete Quartett ebenfalls mit geringer Verschiebungserhöhung gegenüber dem reinen Diazoprodukt. Die Diazoacetonvariante bringt mit geringer Verschiebungserhöhung bei 2,57 ppm die erwartete Methylgruppe. Auffallend ist die Aufspaltung des Aromaten-Peaks in zwei unterschiedlich große Teile im Falle des Diazoacetophenonproduktes. Dies rührt daher, daß die CO-Gruppe auf die ortho zu ihr stehenden Protonen einen größeren Elektronenzug und damit gegenüber den restlichen drei Protonen eine Verschiebung zu niedrigerem Feld verursacht. Die Gesamtverschiebung ändert sich allerdings nur unwesentlich. Die aufgenommenen Integrale zeigen im Falle der letztgenannten Verbindung die stöchiometrischen Verhältnisse der Protonen. Das

errechnete Verhältnis von 9:3:3:5 ($5 = 3:2$) stimmt mit dem spektroskopischen Ergebnis überein.

Dabei sind die Satellitensignale zum Hauptpeak des Methylmetallsignals addiert und die Aufspaltung des Phenylrestes als Ganzes betrachtet. Analog ergeben sich beim 3-Trimethylzinn-3-carbomethyl-4,5-carbmethoxy-pyrazol die Integrale 9:3:3:3 (ermittelt 12,6:4,1:4,1:4,1) sowie beim 3-Trimethylzinn-3-carbäthoxy-4,5-carbmethoxypyrazol die Integrale 9:3:2:3:3 (ermittelt 11,9:4,0:2,6:4,0:4,0). Das Bis(trimethylzinn)diazomethan nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als bereits während der Reaktion eine Umlagerung durch Wanderung eines Trimethylzinnrestes an das übernächste Stickstoffatom stattfindet. Daraus ergibt sich für die Protonen eines Trimethylzinnrestes eine abweichende Verschiebung. Welcher Teil stickstoffgebunden und welcher kohlenstoffgebunden ist, läßt sich nur schwer eindeutig sagen. Das Argument, daß der Stickstoff mit höherer Elektronegativität einen Elektronenzug und damit eine Verschiebung zu niedrigerem Feld bewirkt, würde dem stickstoffgebundenen Rest die höhere Verschiebung zuschreiben. Andererseits beeinflußt aber auch das freie Elektronenpaar die Elektronendichte derart, daß daraus auf eine größere Abschirmung geschlossen werden kann und demzufolge dem kohlenstoffgebundenen Trimethylzinnrest die größere Verschiebung zukommt. Genauere Auskünfte könnte nur über ein ^{13}C -NMR- bzw. $^{117/119}\text{Sn}$ -NMR erhalten werden, apparativ ergeben sich hier jedoch Grenzen.

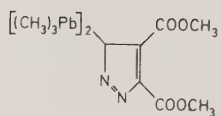
Bei der Kopplungskonstanten $J^{117/119}\text{Sn-CH}_3$ konnte ausgehend vom $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{CN}_2$ gegenüber dem Cyclisierungsprodukt eine nur geringe Vergrößerung festgestellt werden (von 54/56 auf 55/58 Hz) und steht im Einklang mit der Verschiebungserhöhung des Hauptpeaks. Ebenso blieb die Kopplungskonstante vom kohlenstoff- zum stickstoffgebundenen Trimethylzinnrest konstant. Ein Hinweis dafür, daß das Zinn-Methylkohlenstoffbindungsverhältnis unbeeinflusst geblieben ist.



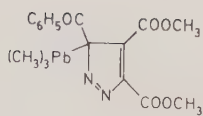
3.2.2. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Bleipyrazole

Aehnliche Verhältnisse wie bei Zinn liegen bei Blei vor. Blei hat nur ein magnetisch aktives Isotop ^{207}Pb und zeigt im Spektrum neben dem Methylgruppenhauptsignal die erwähnten Satellitensignale $^{207}\text{PbCH}_3$. Methylprotonen erfahren eine Aenderung in der Verschiebung von ca. 1 auf 1,59 ppm um fast 0,6 ppm. Dies zeugt von einer größeren, leichter verformbaren Elektronenhülle des Bleis entsprechend einer stärker elektronenziehenden Wirkung des mesomer stabilisierten Pyrazolringes. Die Verschiebungen der übrigen organischen Reste zeigen auch hier die dem Pyrazol charakteristischen Aenderungen. Offensichtlich sind die Ring-Carbomethoxybindungen vom metallorganischen Rest unbeeinflusst geblieben. Weder beim Blei noch beim Zinn konnte durch Verschiebungsänderung darauf geschlossen werden. Dies kann weitgehend von allen hier dargestellten Pyrazolen gesagt werden, ein Zeichen dafür, daß die COO-Gruppierung auch durch die benachbarte stickstoffgebundene Methylmetallgruppe unbeeinflusst bleibt.

Die Phenylgruppe im Falle des Trimethylbleidiazacetophenonproduktes erfährt ebenfalls die bereits erwähnte Aufspaltung (Verhältnis 2:3) und stimmt mit den Verschiebungswerten der Zinn- und Quecksilberverbindungen überein. Das Bis(trimethylblei)diazomethanprodukt 1,3-Trimethylblei-4,5-carbomethoxypyrazol soll ebenfalls wegen der Besonderheiten nochmals erwähnt werden. Die Kopplungskonstante $J^{207}\text{PbCH}_3$ ist wie bei allen anderen Bleiverbindungen lagekonstant bei ca. 69 Hz. Durch die unterschiedlichen Positionen der Trimethylbleireste am Pyrazolring zeigt sich ebenfalls eine Verschiebungsdifferenz. Vergleicht man die $\delta(\text{CH}_3)\text{-Pb}$ -Werte mit denen der übrigen Bleiverbindungen, so stellt man fest, daß ein Trimethylbleirest mit den Protonen die gleiche Verschiebung ergibt, der Wert für die zweite Trimethylbleigruppe liegt um ca. die Hälfte zu höherem Feld verschoben. Analoges gilt für das 1,3-Trimethylzinn-4,5-carbomethoxypyrazol. $\delta(\text{CH}_3)_3\text{SnCR} \approx 0,71$ ppm für $\text{R} = \text{COOC}_2\text{H}_5$, COCH_3 und COC_6H_5 sowie $\delta(\text{CH}_3)_3\text{PbCR} \approx 1,58$ ppm für R wie oben. Für die Diazomethancyclisierung ergibt sich ein Wert $\delta(\text{CH}_3)_3\text{SnX}' \approx 0,71$ bzw. $\delta(\text{CH}_3)_3\text{PbC}' \approx 1,58$ ppm und ein Wert $\delta(\text{CH}_3)_3\text{SnX}'' \approx 0,35$ bzw. $\delta(\text{CH}_3)_3\text{PbX}'' = 1,02$ ppm.



TMS



TMS

Vergleicht man darüberhinaus die Werte der Diazomethancyclisierung vom Quecksilber und vom Antimon, so sollte der höhere δ -Wert den kohlenstoffgebundenen und der niedrigere den stickstoffgebundenen Methylmetallrest bezeichnen; entsprechend obiger Formulierung bedeutet $X' = C$ und $X'' = N$. Dies bleibt allerdings eine Extrapolation, die nur durch ein NMR-Spektrum des jeweiligen magnetisch aktiven Metallisotops bestätigt werden kann.

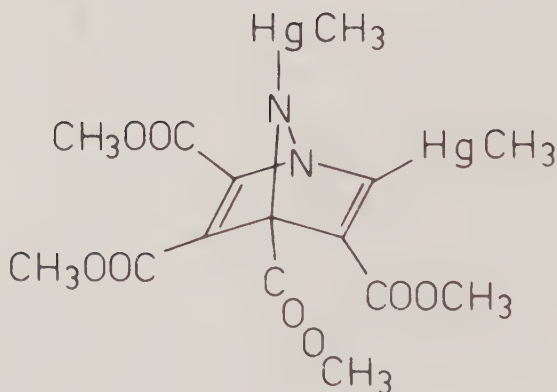
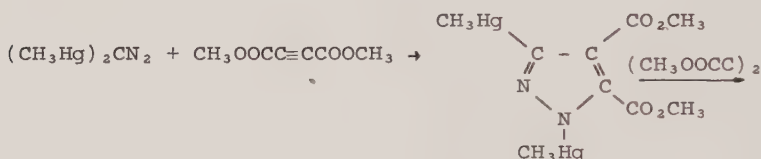
3.2.3. 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung von Quecksilberpyrazolen

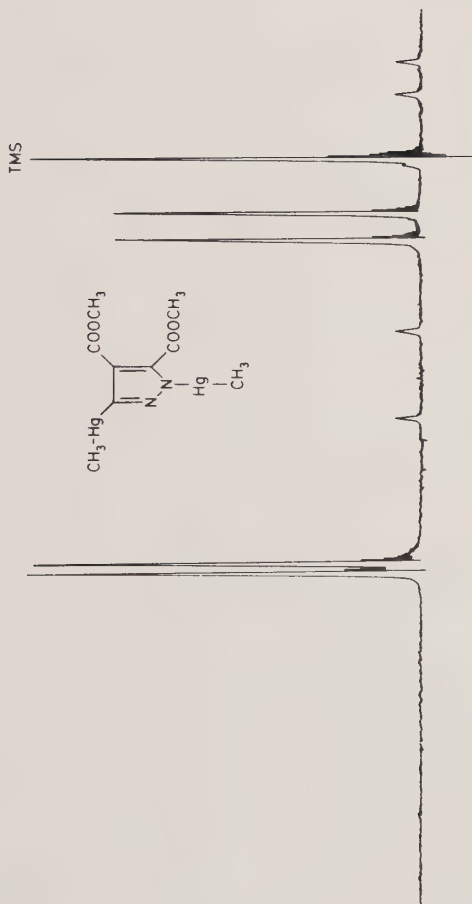
Bei Quecksilber treten neben den bereits erwähnten Befunden noch zusätzlich einige charakteristische Besonderheiten auf. Die quecksilbergebundene Methylgruppe im Pyrazol ergibt gegenüber der im Diazomethanprodukt eine Aenderung der Verschiebung von $\approx 0,25$ auf $1,2$ ppm um fast 1 ppm nach niedrigerem Feld. Ferner fällt beim 1,3-Methylquecksilber-4,5-carbomethoxypyrazol die stark unterschiedliche Kopplungskonstante des magnetisch aktiven Isotops ^{199}Hg auf. Gegenüber einheitlich 155 Hz bei den drei Quecksilberdiazoverbindungen $CH_3HgC(N_2)R$ für $R = COOC_2H_5$, $COCH_3$ und COC_6H_5 ergibt sich bei den daraus hergestellten Pyrazolen eine konstante Kopplung von 202 Hz, ein Trend, der mit der größeren Verschiebung der Methylquecksilberprotonensignale synchron läuft. Beim Diazomethanprodukt tritt die schon vom Zinn und Blei bekannte Verschiebungsdifferenz der an unterschiedlichen Positionen gebundenen Methylmetallreste auf. Die Kopplungskonstante $J^{199}Hg-CH_3(N)$, die zu den Methylprotonen kleinerer Verschiebungen gehört, erfährt hier erstaunlicherweise eine Verringerung von ca. 197 Hz auf 131 Hz. Es müßte sich hierbei aus Gründen des beim Blei genannten Arguments um den stickstoffgebundenen CH_3Hg -Rest handeln.

Die übrigen Substituenten am Pyrazolring erscheinen mit den erwarteten δ -Werten. Die Verschiebungswerte der beiden Carbmethoxygruppen im Falle der Diazoacetophenonvarianten liegen außergewöhnlich hoch. Eine Erklärung dafür kann der größere Einfluß

des mesomeren Systems auf den Pyrazolring sein. Die Lokalisierung der Elektronen dürfte im Falle des Methylquecksilberproduktes weniger stark ausgeprägt sein, so daß eine Einbeziehung in den benachbarten Phenylring leichter gegeben ist.

Beim Quecksilber konnte eine weitere Besonderheit beobachtet werden: Durch eine im Ueberschuß des Dipolarophils durchgeführte Reaktion konnte eine zweifache Cyclisierung beobachtet werden. Es entstand bei der Umsetzung von Bis(methylquecksilber)diazomethan mit 2 Teilen Acetylendicarbonsäuredimethylester vermutlich ein Diazanorbornadien der folgenden Struktur:





Sowohl das Spektrum als auch die Integrale lassen sich mit der vermuteten Struktur vereinbaren (1:1:2:2). Primär handelt es sich um eine 1,3 dipolare Cycloaddition, die im Folgeschritt nach Diels-Alder ein Diazanorbornadien bildet, das sicherlich aufgrund der hohen Umlagerungstendenz nur primär so vorliegen dürfte wie es die Struktur wiedergibt. Eine genauere Analyse soll mit Hilfe der übrigen Untersuchungen im weiteren der Arbeit gefunden werden.

Quecksilber läßt neben den Alkylquecksilberdiazalkanen auch eine zweifache Diazoalkansubstitution zu. Nach Buchner (1) war Quecksilberbisdiazooessigester die Ausgangsverbindung aller weiteren metallorganischen Diazoalkane. Es bot sich hiermit eine bifunktionelle Diazoverbindung an, bei der es im Hinblick auf die Eignung für 1,3-dipolare Cycloadditionen darum ging, zwei Pyrazolringe, die über ein Quecksilberatom gebunden sind, darzustellen. In mäßigen Ausbeuten (ca. 70 %) gelang die Umsetzung mit Quecksilberbisdiazooessigester und Quecksilberbisdiazooaceton. Bei leicht exothermen Reaktionen konnten über ölige Phasen in beiden Fällen kristalline Substanzen mit konkreten Schmelzpunkten ermittelt werden. Die ^1H -NMR-Signale erschienen mit den erwarteten δ -Werten, die Integrale bestätigen die Stöchiometrie.

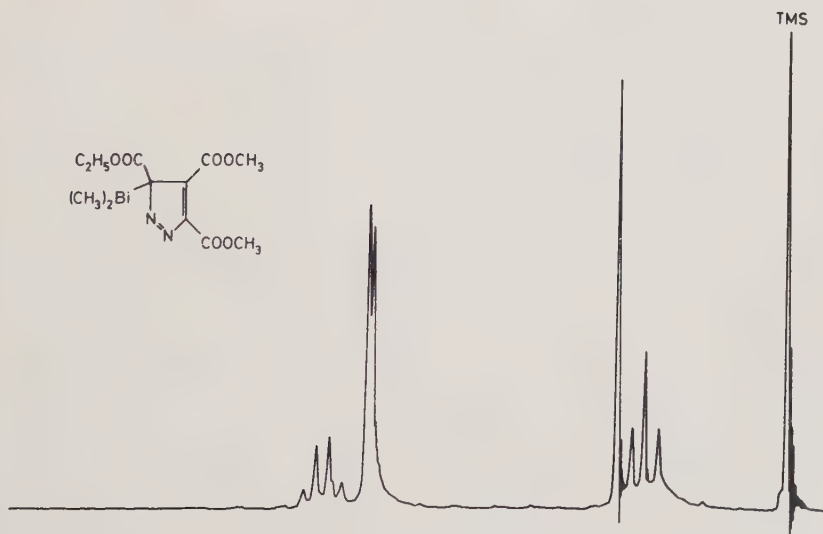
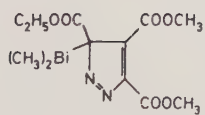
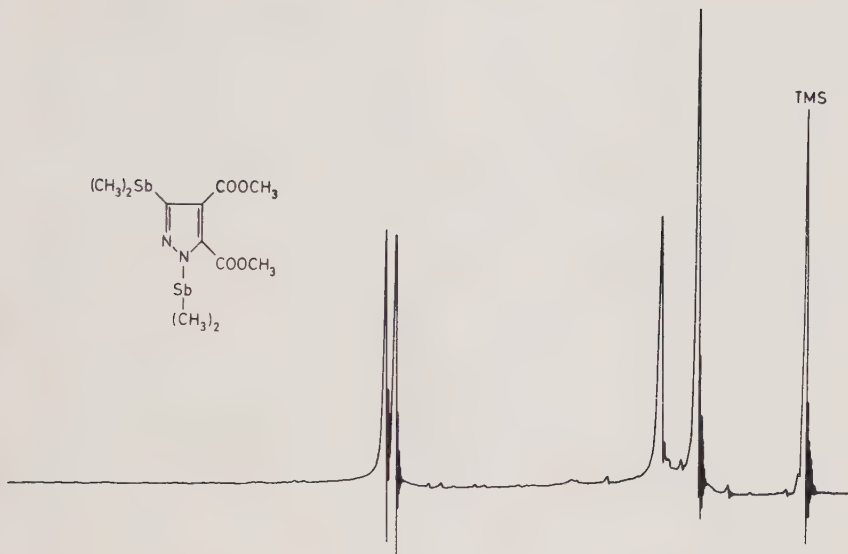
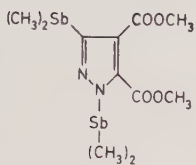
3.2.4. NMR-spektroskopische Untersuchungen von Arsen, Antimon und Wismut

Die erst kürzlich von Krommes und Lorberth (62) dargestellten Arsen-, Antimon- und Wismutdiazalkane boten sich ebenfalls als Ausgangsverbindung an. Neben mehrfach substituierten metallorganischen Diazoalkanen der fünften Hauptgruppe wurde im Rahmen dieser Arbeit das jeweilige Bis(dimethylmetall) diazomethan- und Dimethylmetalldiazooessigesterprodukt eingesetzt. Mit Ausnahme von Bis(dimethylwismut)diazomethan ergaben sich von der Stabilität dieser Diazoverbindungen her gesehen keine größeren Schwierigkeiten in der Umsetzung. Von $[(\text{CH}_3)_2\text{Bi}]_2\text{CN}_2$ konnte wegen der enormen Instabilität kein cyclisiertes Produkt gewonnen werden. Ferner war bei den beiden Arsendiazovarianten auch nach längerer Reaktionszeit

und Temperaturerhöhung keine Reaktion feststellbar.

Im folgenden soll über die ^{13}C -NMR-Daten versucht werden, diese Befunde zu deuten. Die spektroskopischen Ergebnisse eröffnen einige neue Interpretationen der Bindungsverhältnisse in der Klasse metallorganischer Diazoalkane. Bisher waren nur von rein organischen Diazoalkanen Meßwerte dieser Art veröffentlicht (63,64). Auf Arbeiten von Krommes (27) gehen Messungen von ^{13}C -NMR-Daten der metallorganischen Diazoalkane der fünften Hauptgruppe zurück. Parallel dazu wurden ^{13}C -NMR-Werte der Zinn- und Bleiverbindungen aufgenommen, um Vergleiche der Elektronendichte am Diazokohlenstoff ziehen zu können. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte in ppm, bezogen auf TMS, als interner Standard zusammengestellt. Die Aenderung der Elektronendichte am Methylmetallkohlenstoff läßt die unterschiedliche Polarisierung durch die Elektronegativität des jeweiligen Metalles erkennen. Die Verschiebungswerte für den Diazokohlenstoff sinken im Gegensatz zu den der Methylkohlenstoffe vom leichteren zum schwereren Metall ab, d.h. die Elektronendichte ist in der Arsenverbindung am niedrigsten. Dieser Befund steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen im Bezug auf eine Eignung der Diazoverbindungen als 1,3-Dipol für Cycloadditionen. Zu deuten sind diese Ergebnisse mit dem erhöhten $(p \rightarrow d)\pi$ -Rückbindungsanteil vom Kohlenstoff zum freien Orbital des Metalles, der den +J-Effekt im Falle des Arsens zum Teil aufhebt. Die Elektronendichte am Kohlenstoff wird soweit erniedrigt, daß eine Cyclisierung nicht mehr möglich ist. Sowohl bei metallorganischen Diazomethanen als auch bei den Diazoessigesterverbindungen konnte diese Feststellung gemacht werden

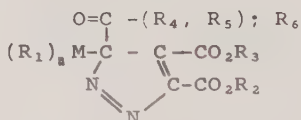
Verbindung	$\delta(M-^{13}CH_3)$	$\delta(^{13}CN_2)$	$\delta(^{13}C=O)$	$\delta(O-^{13}CH_2)$	$\delta(^{13}CH_3)$
$[(CH_3)_3Sn]_2CN_2$	- 7,95	+ 5,88			
$[(CH_3)_3Pb]_2CN_2$	- 4,0	+ 2,3			
$[(CH_3)_2As]_2CN_2$	+ 9,91	+ 24,75			
$[(CH_3)_2Sb]_2CN_2$	+ 0,78	- 1,17			
$(CH_3)_3SnC(N_2)CO_2C_2H_5$	- 8,15	+ 38,5	+ 169,5	+ 60,5	+ 14,5
$(CH_3)_3PbC(N_2)CO_2C_2H_5$	+ 3,27	+ 37,81	+ 160,6	+ 60,2	+ 14,6
$(CH_3)_2AsC(N_2)CO_2C_2H_5$	+ 9,32	+ 45,7	+ 165,9	+ 60,5	+ 14,5
$(CH_3)_2SbC(N_2)CO_2C_2H_5$	+ 0,5	+ 34,31	+ 168,55	+ 61,13	+ 15,08
$(CH_3)_2BiC(N_2)CO_2C_2H_5$	+ 11,93	+ 26,3	+ 166,0	+ 61,54	+ 15,5
$CH_3HgC(N_2)CO_2C_2H_5$	+ 9,57	+ 38,10	+ 170,0	+ 60,1	+ 14,2
H_2CN_2		+ 23,1			
$HC(N_2)CO_2C_2H_5$		+ 46,3	+ 167,1	+ 61,1	+ 14,7



Die von den Antimon- und Wismutverbindungen möglichen Cyclisierungen zeigen in den $\delta(\text{CH}_3)_2\text{-M}$ -Werten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gegenüber ihren Diazoalkanen ein merkliches Ansteigen.

Der mesomere Charakter des Ringes ist sowohl beim Antimon als auch beim Wismut für die relativ große Hochfeldverschiebung verantwortlich. Die übrigen Signale lassen sich gut in das Erwartungsspektrum einordnen. Bei der Integration fiel eine Linienverbreiterung im Falle des 1,3-Dimethylantimon-4,5-carbomethoxypyrazoles auf. Erhöhte Relaxationszeiten der Protonen des stickstoffgebundenen $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$ -Restes müßten die Verbreiterung neben der größeren Verschiebung bedingen.

In der folgenden Tabelle sind die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 1,3-dipolaren Cycloadditionen vom Zinn, Blei, Quecksilber, Antimon und Wismut mit Acetylendicarbonsäuredimethylester nach der allgemeinen Formel zusammengestellt.



Hierin bedeutet:

$\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Hg}, \text{Sb}, \text{Bi};$

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_5 = \text{CH}_3; n = 1, 2, 3;$

$\text{R}_4 = \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5;$

$\text{R}_6 = (\text{R}_1)_n \text{M}$

$\text{J}(\text{M}-\text{CH}_3)$ bezieht sich auf die Metalle $^{117}, ^{119}\text{Sn}$, ^{207}Pb und ^{199}Hg

Diazokomponente
des Pyrazols

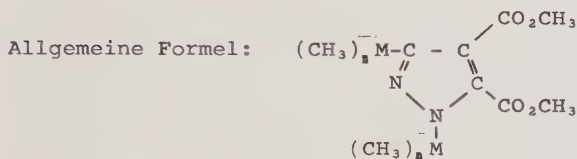
	δR_1 (ppm)	δR_2 (ppm)	δR_3 (ppm)	δR_4 (ppm)	δR_5 (ppm)	δR_6 (ppm)	$J(R_1-MC)$ (Hz)	$J(R_1-MN)$ (Hz)	$\Delta\delta(R_2-R_3)$ (Hz)
$[(CH_3)_3Sn]_2CN_2$	0,36	3,91	3,82	-	-	0,70	55/58	55/58	6
$(CH_3)_3SnC(N_2)CO_2Et$	0,71	3,88	3,86	4,28	1,33	-	56/59	-	1
$(CH_3)_3SnC(N_2)COCH_3$	0,72	3,92	3,89	2,57	-	-	56/59	-	3
$(CH_3)_3SnC(N_2)COC_6H_5$	0,70	3,88	3,80	7,65	-	-	57/59	-	4
$[(CH_3)_3Pb]_2CN_2$	1,02	3,90	3,82	-	-	1,53	69	69	6
$(CH_3)_3PbC(N_2)CO_2Et$	1,59	3,94	3,91	4,34	1,36	-	68	-	2
$(CH_3)_3PbC(N_2)COCH_3$	1,58	3,93	3,88	2,58	-	-	71	-	3
$(CH_3)_3PbC(N_2)COC_6H_5$	1,53	3,85	3,77	7,65	-	-	69	-	5
$[CH_3Hg]_2CN_2$	0,58	3,90	3,85	-	-	0,82	197	131	5
$CH_3HgC(N_2)CO_2Et$	1,20	3,93	3,93	4,38	1,43	-	202	-	0
$CH_3HgC(N_2)COCH_3$	1,21	3,91	3,90	2,55	-	-	202	-	0,5
$CH_3HgC(N_2)COC_6H_5$	1,08	3,87	3,68	7,53	-	-	203	-	11
$[CH_3Hg]_2CN_2 (2x)$	0,66	3,93/ 3,86	3,86/ 3,78	-	-	0,78	147	147	9
$Hg[C(N_2)CO_2Et]_2$	-	3,85	3,80	4,26	1,26	-	-	-	4
$Hg[C(N_2)COCH_3]_2$	-	3,90	3,85	2,45	-	-	-	-	3
$[(CH_3)_2Sb]_2CN_2$	1,03	3,90	3,82	-	-	1,37	-	-	5,5
$(CH_3)_2SbC(N_2)CO_2Et$	1,4	3,92	3,92	4,38	1,37	-	-	-	0,5
$(CH_3)_2BiC(N_2)CO_2Et$	1,58	3,90	3,86	4,33	1,33	-	-	-	2

3.3. Untersuchungen mit Hilfe der UR-Spektroskopie

In allen Fällen handelt es sich bei den metallorganischen Pyrazolen um kristalline Substanzen, so daß sich Aufnahmen der UR-Spektren über KBr-Preßlinge anboten, mit denen der Bereich von $4000-250\text{ cm}^{-1}$ erfaßt wurde. In einigen Fällen wurde zur Ergänzung ein Ramanspektrum aufgenommen und durch dieses die markanten Metall-Kohlenstoffvalenzschwingungen bestätigt. Eine vollständige Zuordnung in der "Fingerprint-Region" war wegen der komplizierten Gerüstschiwingungen auch durch ein Ramanspektrum nicht möglich, die Verschiebungstendenzen im Vergleich zum rein organischen Pyrazol lieferten jedoch einige wichtige Aufschlüsse. Es sind in den Tabellen der jeweiligen Methylmetallpyrazole die Absorptionen des wasserstoffs substituierten Analogons gegenübergestellt. Beim Quecksilber, von dem 1:2 und bifunktionelle Umsetzungen möglich waren, wurde ebenfalls der entsprechende organisch substituierte Pyrazolring zur Zuordnung herangezogen. Die Wellenzahlen oberhalb 1250 cm^{-1} bis hin zu den C-H-Valenzschwingungswerten erfahren keine wesentliche Änderung gegenüber den Ausgangsverbindungen. Die charakteristischen $\text{C}\equiv\text{C}$ Schwingungswerte der Acetylenkomponente und die Diazoschiwingungsbande der metallorganischen Diazoalkane und Ketone gehen in die $\nu\text{C}=\text{C}$ und $\nu\text{N}=\text{N}$ Bande des mesomeriestabilisierten heterocyclischen Ring-systems über. Alle Werte für die metallorganisch substituierten Pyrazole erfahren eine erwartete Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen; die Intensitäten der jeweiligen Peaks stimmen gut mit denen des organischen Pyrazols überein, so daß eine auf das organische Pyrazol bezogene Zuordnung gut möglich war. Bis auf die speziellen vom metallorganischen Rest bedingten Peaks konnte das Ringsystem mit den entsprechenden Verschiebungen von den rein organischen Pyrazolen abgeleitet werden. Bei den metallorganischen Vertretern traten zusätzlich folgende Absorptionen auf:

$\nu(\text{C-M})$	460 - 570 cm^{-1}
$\nu(\text{N-M})$	480 - 550 cm^{-1}
$\delta\text{e}(\text{H-CM})$	750 - 810 cm^{-1}
$\delta\text{s}(\text{H-CM})$	1160 - 1220 cm^{-1}

3.3.1. UR-spektroskopische Aspekte metallorganischer Pyrazole der Diazomethanvarianten von Sn, Pb, Hg und Sb

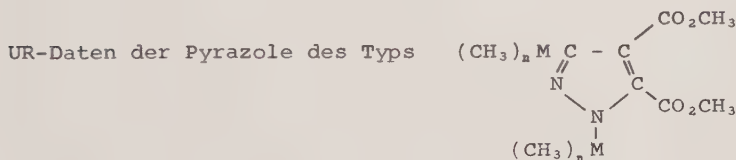


Zur besseren Vergleichsmöglichkeit wurden die analogen wasserstoffs substituierten rein organischen Pyrazole in die Tabelle mit übernommen. Neben dem bandenreichen Teil der komplizierten Gerüstschwingungen in der "Fingerprint-Region" konnten Banden großer Absorptionen registriert werden, die für die jeweiligen metallorganischen Verbindungen charakteristisch sind. Im Bereich der C-H-Valenzschwingungen finden sich zwischen 2900 und 3010 cm^{-1} die $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{as C-H}}$ und die nichtmetallisch gebundenen $\nu_{\text{C-H}}$ bzw. $\nu_{\text{as C-H}}$. Die jeweils höchste Schwingungszahl, in den meisten Fällen dicht um 3000 cm^{-1} liegend, ist der $\nu_{\text{as C-H}}$ der Methylgruppe der Estergruppierung zuzuordnen. Die Bandenverbreiterung deutet auf die geringe Schwingungszahldifferenz der beiden Schwingungsklassen hin. In den übrigen $\nu\text{C-H}$ Schwingungen tritt der erwartete Masseneffekt der relativ schweren Metallatome auf. Verschiebungen der $\nu\text{C-H}$ des metallorganischen Pyrazols gegenüber den des wasserstoffs substituierten Vertreters von etwa 130 cm^{-1} können bei den mittelstark auftretenden Absorptionen festgestellt werden. Geringer sind die Abweichungen bei den Werten der $\nu_{\text{C-H}}$ Schwingung. Die $\nu\text{N-H}$ der Vergleichssubstanz tritt bei 3163 cm^{-1} auf (42). Die recht intensive Absorption der $\nu\text{C=O}$ Schwingung erscheint bei relativ hohen Wellenzahlen um 1748 cm^{-1} und erfährt ebenfalls den erwähnten Masseneffekt. Beim Blei mit einer Wellenzahldifferenz von 47 cm^{-1} ist er hier stärker ausgeprägt als bei den übrigen Metallen. Die zu erwartende Konjugation einer C=O Gruppe mit der C=N-Doppelbindung im heterocyclischen Ring läßt sich nur beim rein organischen Pyrazol durch das Auftreten von zwei sehr starken Banden um 1750 cm^{-1} eindeutig nachweisen, die auch Bastide et al. bei den Zinnpyrazolen beschrieben hat (65, 66).

In den meisten Fällen ist sie nur als Schulter erkennbar und nur im Falle der Quecksilberverbindung konnte neben der Wellenzahl 1748 cm^{-1} bei 1732 cm^{-1} eine sehr starke Bande nachgewiesen werden. Die $\nu\text{C}=\text{C}$ und $\nu\text{C}=\text{N}$ Schwingungen sind ebenfalls nur geringfügig zum langwelligeren Teil, besonders jedoch beim Blei und Quecksilber verschoben. Die um 1500 cm^{-1} liegende Bande, die einer dem Stickstoff benachbarten $\nu\text{C}=\text{C}$ zukommt, erfährt gegenüber dem organischen Pyrazol durch den +I-Effekt der metallorganischen Reste eine starke hochfrequente Verschiebung. Beim Quecksilber erreicht die starke Absorptionsbande 1595 cm^{-1} gegenüber 1510 cm^{-1} vom Wasserstoffhomologen. Der Wert bei der Antimonverbindung erscheint allerdings sehr niedrig, wahrscheinlich ist der genaue Wert in einer der Schultern dieser Bande zu suchen. Ein Vergleich der Bande mit der des ketosubstituierten metallorganischen Pyrazols bestätigt obige Annahme. Einerseits wird dort nur von einem metallorganischen Substituent ein +I-Effekt ausgeübt, andererseits wirkt die eingefügte Ketogruppe diesem Effekt entgegen, so daß sich die $-\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}-$ Konjugation auf einen Wert um 1540 cm^{-1} einpendelt. Die übrigen Schwingungswerte um 1450 cm^{-1} , die einer $\nu\text{C}=\text{C}$ zukommen, unterliegen ebenfalls dem Masseneffekt. Neben den $\delta\text{C}-\text{H}$ und $\nu\text{C}-\text{O}$ Schwingungen in der bandenreichen "Fingerprint-Region" sind die H-CM-Deformationsschwingungen zu erwähnen. Sie zeigen sich gegenüber den wasserstoffs substituierten Verbindungen durch eine erhöhte Absorption im Bereich um 1200 cm^{-1} , teils sind sie auch nur als Schulter erkennbar. Daran schließen sich Deformationsschwingungen des Ringes an, die in allen Pyrazolen mit nur geringfügigen Änderungen in der Wellenzahl auftreten. Weitere $\delta\text{C}-\text{H}$ Schwingungen um 800 cm^{-1} sind der entarteten $\delta\text{eH}-\text{CM}$ zuzuordnen und finden sich in der Tetramethylmetallverbindung bei 750 bis 770 cm^{-1} . Da in diesem Bereich auch die übrigen C-H-Deformationsschwingungen zu finden sind, konnte aufgrund der hohen Absorptionen diese Deformationsschwingungen identifiziert werden. Weitere wichtige Absorptionen sind die Metallkohlenstoffschwingungen $\nu\text{C}-\text{M}$ um $500-600\text{ cm}^{-1}$. Beim Zinn konnten je zwei ν_{as} und ν_{s} Schwingungen registriert werden, die geringen Wellenzahldifferenzen wurden noch gut vom Gerät aufgelöst. Bei dem tiefer liegenden Bandenpaar handelt es sich um die Valenzschwingung des Metall-Ringkohlenstoffs.

Beide Paare konnten ebenfalls durch das Ramanspektrum bestätigt werden (542 , 528 , 523 und 513 cm^{-1}). Die Metallstickstoff-valenzschwingung, die im Ramanspektrum bei 430 cm^{-1} zu finden war, konnte daraufhin in der Region der Gerüstschwingungen im UR bei 433 cm^{-1} zugeordnet werden. Ungünstiger zeigte sich die Trennung der Metallkohlenstoffschwingungen beim Bleihomologen: $\nu_{\text{as}}\text{C-Pb}$ und $\nu_{\text{s}}\text{C-Pb}$ Werte konnten um 500 cm^{-1} mit ausgeprägter Schulter ermittelt werden (RE: 492 , 475 und 457 cm^{-1}). Die $\nu_{\text{N-Pb}}$, die im RE nicht mit Sicherheit angegeben werden konnte, müßte im UR bei 360 cm^{-1} liegen. Während die Metallkohlenstoff ν_{as} - und ν_{s} -Schwingung im Falle des Quecksilbers und Antimons in dem erwarteten Bereich deutliche Absorptionen zeigen, kann beim Blei nur aufgrund der erhöhten Absorption um 350 cm^{-1} im Bereich der Gerüstschwingungen auf die $\nu_{\text{N-M}}$ geschlossen werden.

UR-Tabelle I



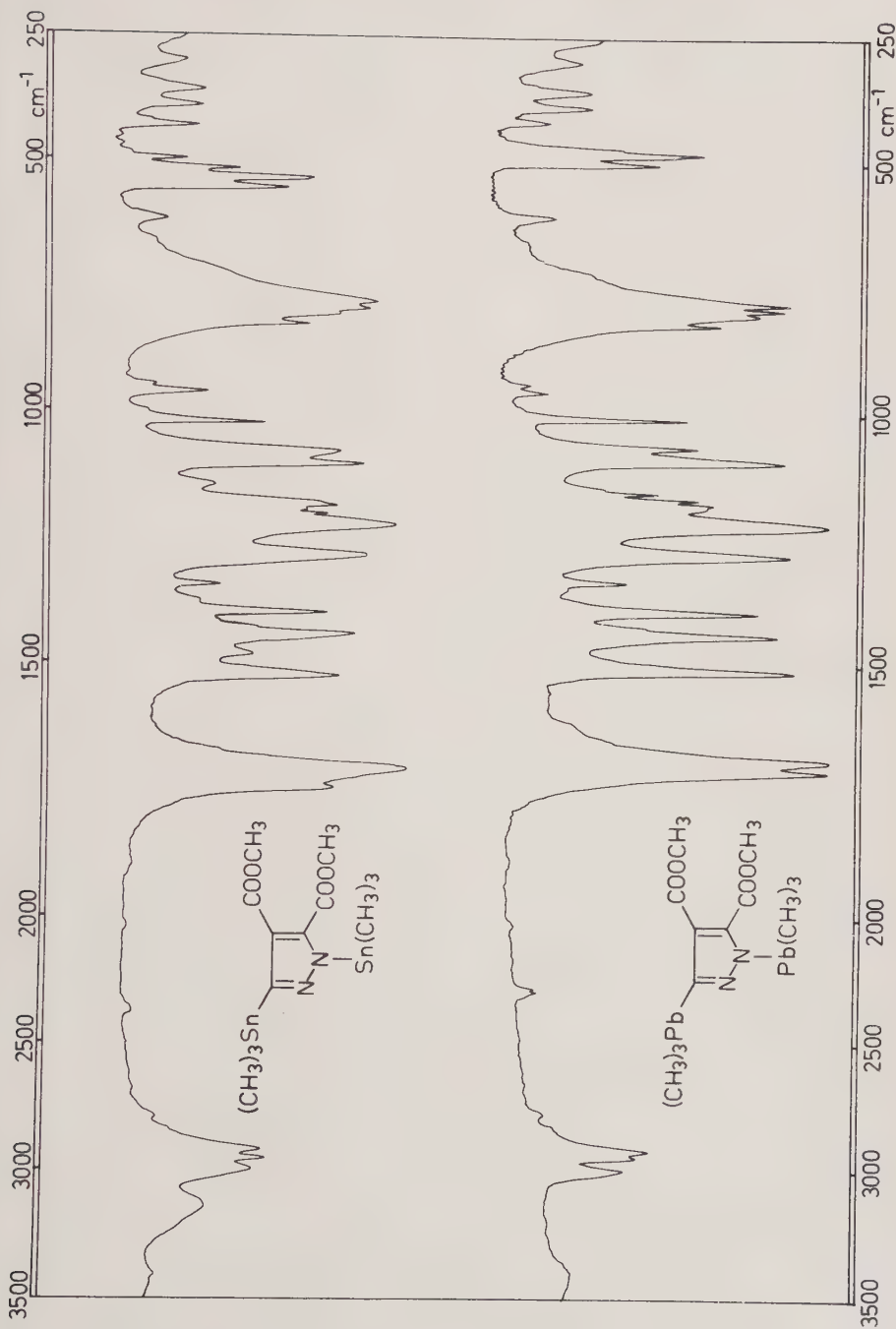
für M = Sn, Pb, Hg, Sb, (H)

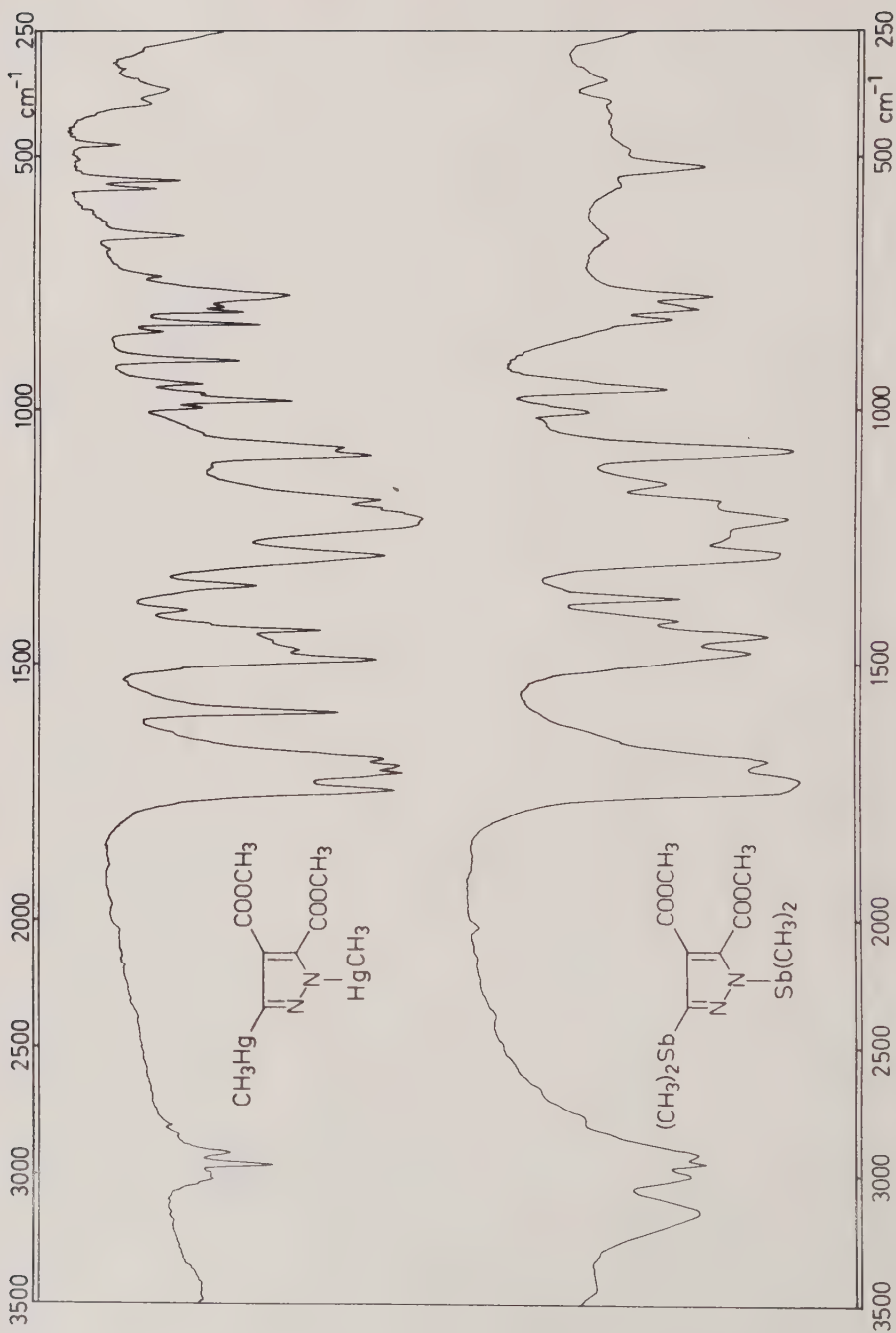
	Sn	Pb	Hg	Sb	H
$\nu_{\text{N-H}}$					3163 m
$\nu_{\text{C-H}}_{\text{as}}$	2991 m	2998 m	3010 w	2999 m	3122 m
$\nu_{\text{C-H}}_{\text{s}}$	2950 m	2950 m	2955 m	2950 m	2960
$\nu_{\text{C-H}}_{\text{s}}$	2917 m	2922 m	2908 m	2915 m	2930
$\nu_{\text{C=O}}$	1747 s	1711 ss	1748 ss	1748 ss(sh)	1758 ss
			1715 ss	1732 ss	1748 ss
$\nu_{\text{C=C}}$	1710 ss	1691 ss	1700 ss	1693 ss	1721 ss
$\nu_{\text{C=N}}$	1673 m(sh)	1653 w(sh)	1688 ss	1652 m	1700 s
$\nu_{\text{C=C}}$	1525 s	1512 ss	1595 s	1479 s	1510
$\delta_{\text{N-H}}$					1537 w
$\delta_{\text{C-H}}$	(1481 m)?		1490 ss	1447 ss	1510 m
$\nu_{\text{C-C}}$	1440 ss	1440 ss	1432 s	1416 s	1461 s

Forts. UR-Tab. I

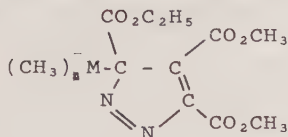
	Sn	Pb	Hg	Sb	H
ν C-C	1399 s 1344 m	1395 s 1338 m	1394 w 1347 m	1372 s	1432 m 1372 s 1349 m 1324 s
ν C-O	1286 ss	1281 ss	1287 ss	1283 ss	1290 ss
ν C-O	1223 ss	1220 ss	1214 ss	1215 ss	1218 ss
δ HCM	1148 m 1202 s	1158 m 1150 w(sh)	1214 s	1192 s(sh)	
ν -Ring	1103 ss 1078 s 1023 m 961 m	1094 ss 1068 m	1088 ss 1073 s 997 w 982 m	1083 ss 1080 ss 1006 w 961 m	1103 ss 1077 s 974 w 949 m 862 m 850 m
δ H-CM	825 s 805 s	822 s 801 s	824 m, sh 807 m	821 m 802 s	825 w 804 w
-Ring	792 ss	791 ss	798 m	796 s	796 m
CH ₃	779 ss	780 ss	779 m	778 s	770 s
δ H-CM	769 s 619 w	770 s, sh 610 w	773 m 658 w	802 s 661 m	626 w
ν_{as} C-M	554 s	502 m	563 w	521 s	
ν_s C-M	534 s	481 m	548 w	518 s, sh	
ν C-M	538 s	486 m, sh			
ν_{as} C-M	519 m	471 m			
ν_s C-M	499 w	462 w, sh			
ν N-M	433 w	361 w		418 m	416 w
δ -Ring	394 w	391 w	396 w	392 m	396 w
δ -Ring	362 m		368 w	351 m	375 w
δ -Ring	303 w	301 w	325 w		350 w

Hierin bedeutet ss = sehr stark, s = stark, m = mittel,
w = wenig und sh = Schulter.



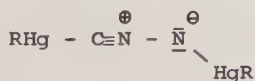


3.3.2. UR-spektroskopische Aspekte metallorganischer Pyrazole der Diazoessigestervarianten von Sn, Pb, Hg, Sb und Bi

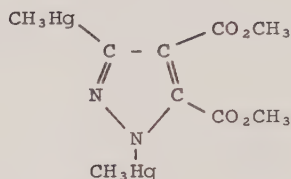
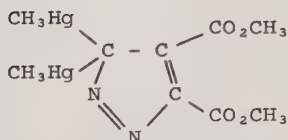


$$n = 1, 2, 3$$

Das Ringsystem mit zwei Carbmethoxygruppen zeigt in den vom Diazoessigester ausgehenden Pyrazol im wesentlichen ähnliche Ringvalenz- und Deformationsschwingungen. Die erwarteten $\nu\text{C-H}$ Schwingungen liegen nur geringfügig anders als im Diazomethanprodukt. Das Fehlen des zweiten metallorganischen Substituenten macht sich hier allerdings durch eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen bemerkbar. Beim Zinn ist der + I-Effekt besonders ausgeprägt, so daß sich eine besonders große Verschiebung der $\nu\text{C-O}$ Schwingung ergibt, die in das mesomere System mit einbezogen wird, während beim Blei mit der schwächeren Metall-Kohlenstoffbindung dieser Effekt nicht zum Tragen kommt. Gegenüber den Diazoverbindungen des Essigesters ergeben sich kurzweilige Frequenzverschiebungen bis über 100 cm^{-1} . Dies unterstreicht die ringabhängige Mesomerie. Die mittlere bis starke Bande um 1540 cm^{-1} , die der konjugierten $\nu\text{C-N}$ Schwingung zugeordnet wurde, unterliegt mit den Carbäthoxygruppen keinen allzu großen Schwankungen. Wenn beim zweifach metallorganisch substituierten Ringsystem eine stickstoffgebundene Gruppe durch das Auftreten der $\nu\text{M-N}$ angenommen wurde, so muß primär oder sekundär eine Umlagerung stattgefunden haben. Primär aufgrund des von Lorberth (18) am Beispiel des Quecksilbers in Erwägung gezogene Nitrilimin:



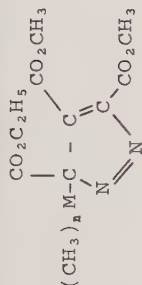
und sekundär durch reaktionsbedingte Umlagerung z.B. durch Wanderung eines Alkylmetallrestes zum zweiten Stickstoffatom (67, 68)



Eine solche Betrachtungsweise ist bei den monometallsubstituierten Pyrazolen vom Primärprodukt aus mehreren Gründen nicht wahrscheinlich. Eine Nitrilliminstruktur, bei der sicher auch sterische Faktoren berücksichtigt werden müssen, ist bei der großen Zahl an metallorganischen Diazoalkanen nicht beobachtet worden. Sekundär ist eine Umlagerung während der Reaktion durch die milden Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich, da das eventuelle Auftreten der durch Umlagerung entstandenen $\nu\text{C-N}$ bzw. $\nu\text{C-M}$ Schwingungen bei dieser Verbindungsklasse nicht bestätigt werden konnte.

Die $\nu\text{C-O}$ Schwingung, die bei 1264 cm^{-1} im organischen Pyrazol auftritt, erfährt durch die Einfügung der metallorganischen Gruppe eine deutlich kurzweilige Verschiebung, die die Elektronendichteerhöhung im Ring durch den +I-Effekt bestätigt. Ein deutliches Ansteigen der Absorption um 800 cm^{-1} läßt die $\delta\text{H-CM}$ Schwingung auch hier erkennen. In der Region der Gerüstschwingungen finden sich mit nur geringfügigen Abweichungen die antisymmetrischen und symmetrischen $\nu\text{C-M}$ Schwingungen. Auffallend ist hierbei das Auftreten nur eines Bandenpaares, das in dem Bereich erscheint, der für die $\nu\text{C-M}$ Schwingungen der zweifach metallorganisch substituierten Verbindungen bereits gefunden wurde.

UR-Daten der Pyrazole des Typs

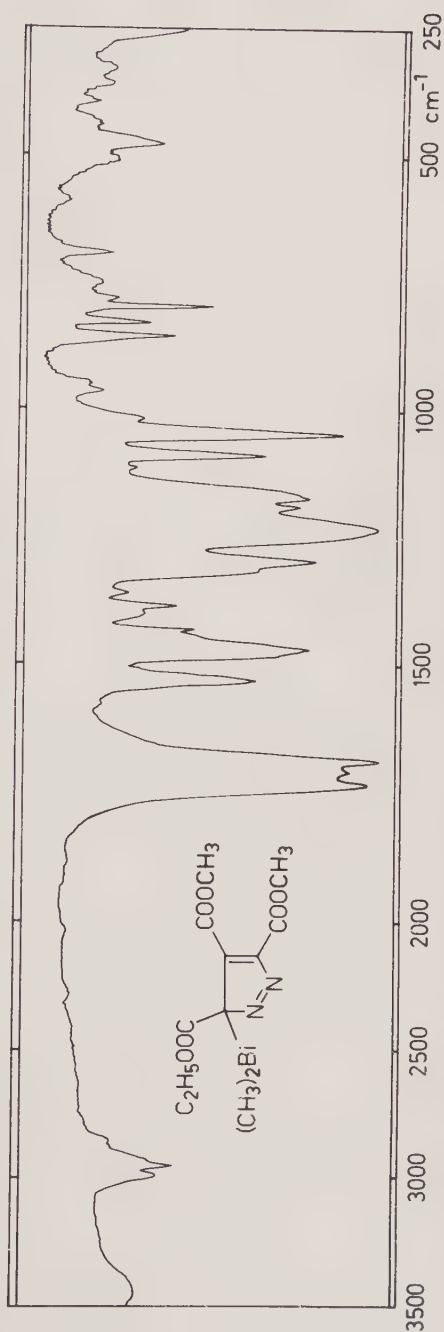
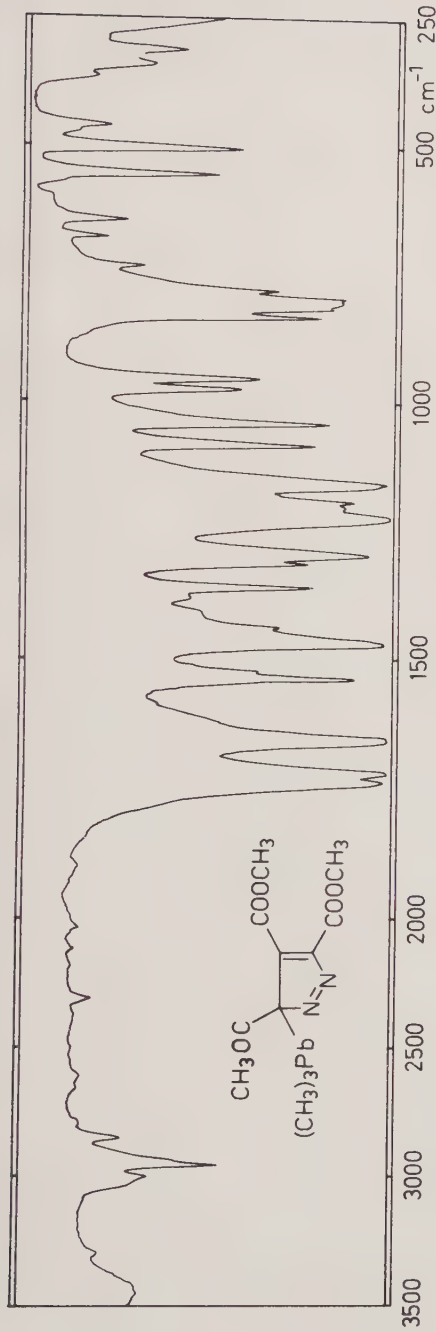


für $M = \text{Sn, Pb, Hg, Sb, Bi, (H)}$

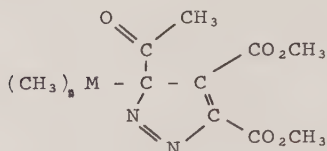
	Sn	Pb	Hg	Sb	Bi	H
$\nu_{\text{N-H}}$ $\nu_{\text{as C-H}}$ $\nu_{\text{s C-H}}$	3000 m	3000 m	2992 m	2985 m	2990 w	3048 m
	2956 s	2951 m	2955 m	2955 m	2952 w	3020 m
	2935 m(sh)	2940 m(sh)	2920 w	2930 m(sh)	2930 w(sh)	2990 m
	1739 ss	1737 ss	1745 ss	1738 ss	1737 ss	2961 m
	1705 ss	1695 ss	1723 ss	1711 ss(sh)	1711 ss	1758 ss
$\nu_{\text{C=O}}$	1722 ss(sh)	1713 s	1694 ss	1689 s(sh)	1690 ss	1723 ss
$\nu_{\text{C=N}}$	1537 ss	1533 s	1541 s	1528 m	1531 s	1728 ss(sh)
$\nu_{\text{C-C}}$ $\delta_{\text{C-H}}$	1487 ss	1487 s	1485 ss	1482 s	1484 s(sh)	1573 m
	1472 ss	1468 ss	1475 s	1472 s(sh)	1470 s	1494 s
	1445 s	1443 m	1461 s	1458 s(sh)	1460 s(sh)	1480 s
	1433 s	1432 m	1441 m	1450 m(sh)	1431 m	1453 s
			1427 m	1438 m(sh)		1439 s
$\delta_{\text{C-H}}$ $\nu_{\text{C-O}}$	1405 m	1400 w	1411 m	1407 m sh	1400 w	1425 m
	1387 s	1383 w	1389 m	1387 m	1384 w	1397 m
	1364 m	1365 w	1360 w	1363 m	1360 w	1368 w
	1298 ss	1292 s	1303 s	1300 s	1298 s	1264 ss
	1238 ss	1230 ss	1257 ss	1221 ss	1234 ss	1188 s
	1172 ss	1169 s	1172 ss	1175 s	1174 s	

Forts. UR-Tab. II

	Sn	Pb	Hg	Sb	Bi	H
δH-CMe	1171 sh	1168 s	1191 ss	(1200)	1160 sh	
v-Ring	1092 ss	1088 s	1094 s	1090 s	1090 s	1087 s
v-Ring	1050 ss	1048 ss	1053 ss	1050 s	1048 ss	1032 s
	858 ss	853 m	889 m	858 m	854 w	859 m
δH-CM	830 s	827 m	832 m	827 m	828 m	826 m
δH-CM	799 ss	799 s	800 s	798 m	795 m	(798 m)
-Ring	694 m	691 w	693 m	690 w	690 w	689
-Ring	589 w	576 w	598 w	542 w	585 w	573 w
vC-M	562 s	499 m	558 w	522 w	478 w	
	555 s					
δ-Ring	527 w	499 w	(567) w	520 w	510 w	530 w
δ-Ring	468 w	460 w	468 w	444 w	440 w	466 w
	397 w	390 w	400 w	390 w	394 w	393 w
	360 w	357 w	370 w	375 w	358 w	365 w
	330 w	320 w	334 w	326 w	330 w	335 w

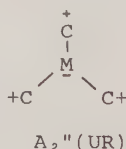
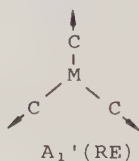


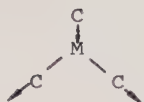
3.3.3. UR-spektroskopische Aspekte metallorganischer Pyrazole der Diazoacetonvarianten von Sn, Pb und Hg



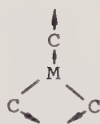
für M = Sn, Pb, Hg und n = 1,3

In diesen UR-Spektren konnten mit einigen deutlichen Abweichungen gewisse Bandenzüge dem entsprechenden Pyrazolgrundkern zugeordnet werden. Auffällig ist die deutliche Differenz in den Absorptionen der beiden unterschiedlichen Carbonylfunktionen. Mit geringen langwelligen Verschiebungen durch Masseneffekte gegenüber dem organischen Pyrazol liegen die Werte um 1720 bis 1740 cm^{-1} und damit im wesentlichen in dem Bereich, in dem sie erwartet werden. Bei Quecksilber fällt eine relativ große langwellige Verschiebung auf, die auf einen gewissen (p $\rightarrow$ d) π -Rückbindungsanteil vom Sauerstoff der Ketogruppe zum Quecksilber schließen läßt. Dieser Effekt wird hier zum Teil auch beim Acetophenonprodukt erstmals deutlich beobachtet. Ähnliche Effekte wie sie bei den Zinn- und Blei-Diazoalkanen beobachtet wurden (18) treten bei den Metallen der hier untersuchten Pyrazole nicht auf. Eine planare Struktur des C_3M -Restes, die aus sterischen Gründen Voraussetzung für die Rückbindungsanteile ist, muß demnach ausgeschlossen werden. Bestätigt wird diese Annahme durch das Auftreten von nur zwei Absorptionen im $\nu\text{C-M}$ -Bereich. Hier müßten unter Annahme einer Lokalsymmetrie von D_{3h} die folgenden Schwingungen im UR- und Ramanspektrum auftreten:





$E' (UR, RE)$



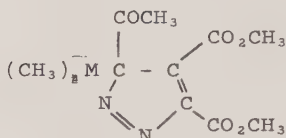
$E' (UR, RE)$

Es werden jedoch nur zwei Absorptionen im UR gefunden, die für eine lokale C_{3v} -Symmetrie sprechen. Die relativ starken Absorptionen im UR deuten auf eine große Dipolmomentänderung hin und bekräftigen die Annahme, daß die drei CH_3 -Gruppen stark von einer planaren Anordnung abweichen.

Wie in allen anderen Pyrazolen zeigen sich auch hier die $\delta H-CM$ ohne große Beeinflussung durch die verschiedensten Substituenten um 790 cm^{-1} . Eine Umlagerung kann auch in dieser Verbindungsklasse nicht angenommen werden, da sowohl bei Wanderung eines $(CH_3)_nM$ -Restes zum Stickstoff keine $\nu M-N$ -Schwingung um 350 cm^{-1} als auch keine $\nu C-N$ bei Wanderung der $COCH_3$ -Gruppe um 1400 cm^{-1} gefunden werden.

UR-Tabelle III

UR-Daten der Pyrazole des Typs



für M = Sn, Pb, Hg (H) n = 1, 3

	Sn	Pb	Hg	H
$\nu\text{C-H}$	3006 w 2959 w 2928 w	2998 w 2951 m 2931 (2845)w	3006 w 2952 m	3049 s 3010 s 2961 s 2930 s
$\nu\text{N-H}$				3150 ss 3120 ss
$\nu\text{C=O}$	1738 ss	1738 ss	1728 ss	1744 ss
$\nu\text{C=O}$	1723 ss 1697 w	1721 ss	1701 ss	1726 ss 1691 ss
$\nu\text{C=C}$	1664 ss	1658 ss	1679 ss	1678 ss
$\nu\text{C=N}$	1543 m	1537 ss	1539 s	1569 s
$\nu\text{N-H}$				1496 ss
$\nu\text{C-C}$	1469 s	1469 s	1470 ss	1453 ss
$\delta\text{C-H}$	1434 m	1437 s	1428 s	1421 s 1392 s 1355 m 1318 m
		1358 s	1357 s	1367 s
		1314 s	1317 s	1323 ss
$\nu\text{C-O}$	1297 s	1297 ss	1293 ss	1299 ss
$\nu\text{C-O}$ (Konj.)	1231 ss	1224 ss	1250 ss	1221 ss
$\delta\text{H-C}$	1208 m	1204 ss	1211 m	1186 s
$\delta\text{H-C}$	1187 s	1192 ss	1189 ss	1168 ss
$\delta\text{H-CM}$	1160 s	1158 ss	1160 ss	
$\nu\text{-Ring}$	1084 m 1040 m	1083 s 1040 ss	1087 s 1048 s	1088 ss 1026 s

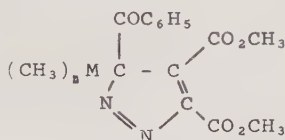
Forts. UR-Tabelle III

	Sn	Pb	Hg	H
ν-Ring	967 w	972 m	968 s	974 s
	950 w	952 s	951 m	957 s
	940 w	940(sh)w	941 m	948 s
	833 m	832 s	836 m	825 s
δH-CM	793 s	803 ss	816 s	815 m
ν-Ring	790 s	794 ss	792 m	790 m
δH-C	780 m	780 s	780 m	770 m
	641 w	642 w	644 w	641 w
	567 w	553 m	572 w	559 w
νC-M	567 w	553 m	572 w	
νC-M	552 m	504 m	559 w	
δ-Ring				542 w
				535 w
δ-Ring	458 w	459 w	460 w	469 w
	368	365	371	363
δ-Ring	329	340	329	344
ν-Ring	310	312	318	326
ν-Ring	290	290	298	305

Kristallgitter vermuten, die erst mit dem zweiten Schmelzpunkt Fp_2 bei 60°C zu niedriger Symmetrie übergeht. Im Spektrum konnte keine $\nu\text{N-M}$ bzw. $\nu\text{C-N}$ mit Sicherheit angegeben werden.

UR-Tabelle IV

UR-Daten der Pyrazole des Typs

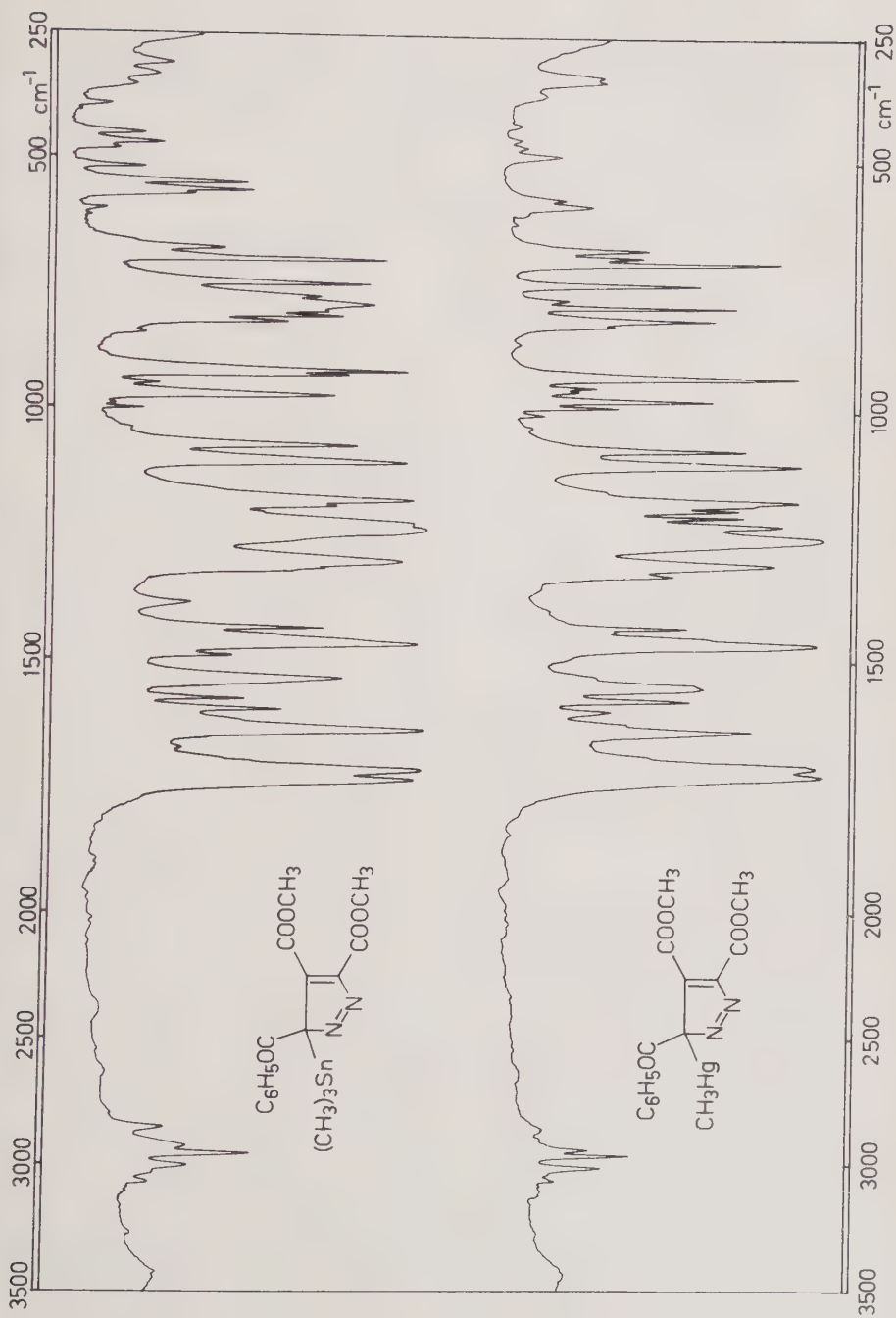


für $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ und Hg ; $n = 1, 3$

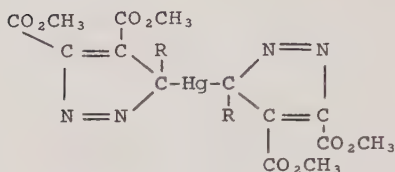
	Sn	Pb	Hg
$\nu\text{H-C}$	3064 w 3030 w 3000 w 2954 m 2921 w 2848 w	3060 w 3025 w 2998 w 2950 w 2930 w 2840 w	3048 w 3000 w 2950 m 2925 w
$\nu\text{C=O}$	1739 ss	1737 s	1725 ss
$\nu\text{C=O}$	1718 ss	1716 s	1707 ss
$\nu\text{C=C ar.}$	1640 ss	1631 s	1635 s
ν Aromat	1600 s 1578 m	1599 m 1576 w	1593 m 1573 s
$\nu\text{C=N}$	1536 s	1532 m	1549 s
$\nu\text{C-C}$	1469 ss 1437 s	1466 s 1436 m	1463 ss 1428 m
$\delta\text{C-H}$	1388 w	1384 w	1391 w
$\nu\text{C-O}$	1303 ss	1300 s	1302 ss
$\nu\text{C-O}$	1240 ss	1238 s	1251 ss
$\delta\text{C-H}$	1181 ss	1180 s	1174 ss
δHCM	1207 w	1160 w	1206 s
ν Ring	1106 ss 1072 s	1104 s 1069 m	1102 ss 1073 s

Forts. UR-Tabelle IV

	Sn	Pb	Hg
∇ Ring	973 s	975 w	973 s
	931 s	931 w	
	924 ss	923 s	928 ss
δH-C	826 s	825 w	825 m
	815 s	813 m	812 s
δH-CM	805 s	804 m	
	790 ss	790 m	788 s
δ Ring	751 ss	751 m	741 s
	701 ss	703 m	699 ss
	681 m	681 w	688 m
∇C-M	567 m	511 w	583 w
∇C-M	550 m	497 w	
δ Ring	486 w	497 w	483 w
	472 w	471 w	468 w
	455 w	454 w	450 w
δ Ring	397 w	397 w	421 w
δ Ring	358 w	355 w	368 w
δ Ring	337 w	333 w	341 m
δ Ring	313 w	314 w	330 m



3.3.5. UR-spektroskopische Aspekte der bifunktionellen Quecksilberverbindungen und der 1:2 Umsetzung des Bis(methylquecksilber)diazomethans

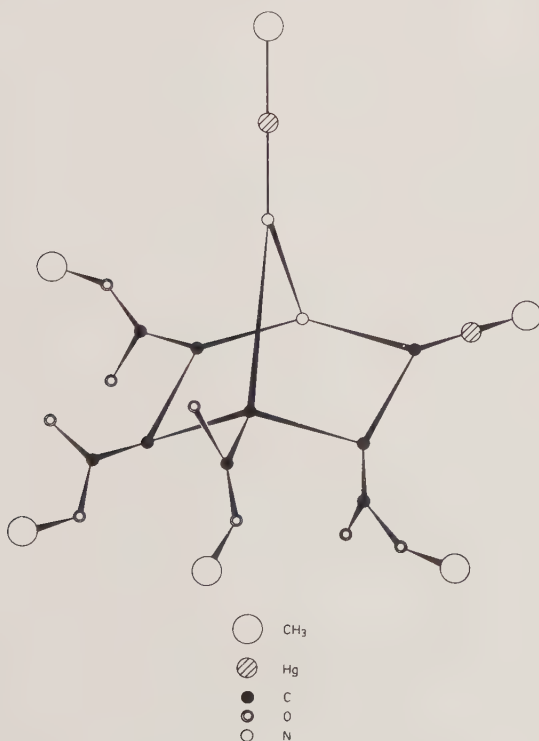


für $R = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, \text{COCH}_3$

Neben den bereits bekannten Schwingungen in der "Fingerprint-Region" von den Quecksilberpyrazolen der monofunktionellen Diazoalkane die hier wiedergefunden werden, ist in den übrigen Bandenbereichen des UR-Spektrums die Zahl der erwarteten Absorptionen geringer. Nimmt man eine 180° -Verdrehung der Pyrazolringe um die Verbindungsachse C-Hg-C an, so kommt man zu einer C_{2v} -Symmetrie. Die symmetrische $\nu\text{C-Hg-C}$ Schwingung kann im UR nicht auftreten, da keine Dipolmomentänderung vorliegt; das Spektrum bestätigt diese Aussage. $\nu\text{C=O}$ Schwingungen weisen bezüglich der Lage und Intensitäten keine Besonderheiten auf; $\nu\text{C=C}$ Schwingungen konnten jedoch nicht getrennt von der $\nu\text{C=O}$ Schwingung registriert werden und zeigten sich nur als Schulter. Die erwarteten $\nu\text{C=C}$ und $\nu\text{C=O}$ Schwingungen werden aber mit den gewohnten Intensitäten gefunden. Im Bereich um 1200 cm^{-1} und 800 cm^{-1} konnten aus der "Fingerprint-Region" die $\delta\text{C-H}$ -Schwingungen zugeordnet werden.

Bei der 1:2 Umsetzung des Bis(methylquecksilber)diazomethans mit dem Dipolarophil war das 1:1 Produkt bei der Zuordnung eine gute Hilfe: $\nu\text{C=O}$ und $\nu\text{C=C}$ Schwingungen treten mit relativ starker niederfrequenter Verschiebung auf, die konjugierte $\nu\text{C=C}$ und $\nu\text{C=N}$ Absorption wird nicht gefunden, was bei der Betrachtung der Strukturformel des Molekülmodells auf Seite 87 einzusehen ist. Die charakteristischen Schwingungen wie $\nu\text{C=C}$ und $\nu\text{C=O}$ werden mit geringen Änderungen gegenüber dem 1:1 Produkt gefunden. In der "Fingerprint-Region" allerdings werden stark abweichende Bandenwerte gefunden, die im einzelnen nicht

zugeordnet werden können. Eine hochfrequente Verschiebung im Bereich der $\delta\text{C-H}$ Schwingung deutet auf einen geringeren Elektronensog in das Ringsystem hin. $\nu\text{C-Hg}$ Schwingungen erscheinen bei 561 cm^{-1} (sh) bzw. 550 cm^{-1} . Eine Umlagerung zu zwei kohlenstoffgebundenen Methylquecksilbervertretern ist nicht ausgeschlossen, da keine $\text{CH}_3\text{-Hg-N}$ -Valenzschwingung ermittelt werden konnte.



UR-Tabelle V

UR-Daten der Pyrazole der bifunktionellen Quecksilber-diazoalkane und des 1:2 Produktes

	R=CO ₂ C ₂ H ₅	R=COCH ₃	1:2 Produkt
νH-C	2980 w 2951 m	2999 w 2953 m	2998 w 2950 w 2920 w 2850 w
νC=O	1742 ss	1725 ss	1728 s
νC=C	1700 ss	1685 ss(sh)	1687 s
νC=N	1536 s	1525 m	
νC-C	1482 s 1447 m(sh) 1414 w	1464 s 1435 s(sh)	1509 w 1487 w 1446 m 1408 w
δC-H	1387 w 1365 w 1332 m	1394 m 1356 m 1317 s(sh)	1359 w 1356 s, sh
νC-O	1300 s 1252 ss	1293 s 1248 ss	1300 w, sh 1280 m 1230 m 1213 s
δHC	1198 s	1200 ss(sh)	1200 m(sh)
δHC	1174 ss	1167 ss	1190 m 1174 m
ν Ring	1090 s 1054 s 1013 w	1083 s 1042 m 1020 (sh)m 970 m 948 m	1108 m 1080 m 1030 w 1014 w 972 w 944 w

Forts. UR-Tabelle V

	R=CO ₂ C ₂ H ₅	R=COCH ₃	1:2 Produkt
δ H-C	860 w	834 m	822 w
	826 w	809 m	809 w
δ HCMe	798 m	790 n	802 w
δ Ring	689 w	643 w	791 w
			780 w
	598 w		
	541 w	565 w	561 w(sh)
		540 w	550 w
δ Ring	468 w	463 w	473 w
			425 w
			394 w
		370 w	367 w
	326 w	332 w	323 w

C Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsmethoden

1.1. Apparate

Die meisten Reaktionen wurden in Stickstoffkolben durchgeführt. Gasförmiger Stickstoff wurde nach Entnahme aus der Bombe nochmals über eine Trocknungs- und Sauerstoffabsorptionsanlage geführt, ehe er als Schutzgas weiterverwendet wurde. Destillationen wurden in geschlossenen Glasapparaturen unter vermindertem Druck durchgeführt. Hochvakuum erhielt man mit einer Ölpumpe und nachgeschalteter Quecksilberdiffusionspumpe in einer speziellen Apparatur, im folgenden HV genannt.

Arbeits- und Trennfallen wurden mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Als Kühlflüssigkeit für Umsetzungen fand neben flüssigem Stickstoff eine Methanol-Trockeneismischung Verwendung. Alle Handhabungen mit metallorganischen Ausgangsverbindungen, sowie deren Diazokomponenten und Pyrazole mußten wegen der hohen Giftigkeit, insbesondere vom Blei und Quecksilber, unter einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden. Da Quecksilbersilazane bei Berührung eiternde Verätzungen auf der Haut hervorrufen, wurde in solchen Fällen mit Schutzhandschuhen gearbeitet (70). Bei den explosiven Diazoalkanen war das Arbeiten hinter einem Schutzglas ratsam. Im folgenden werden die Abkürzungen Me = CH_3 , Et = C_2H_5 und M = Metall gebraucht.

1.2. Reaktionsmedien

Diäthyläther

Über Kaliumhydroxyd vorgetrockneter Diäthyläther wurde in einer Umlaufapparatur mit Lithiumalanat am Rückfluß gekocht. Als Vorratsbehälter diente eine dunkle, mit Stickstoffaufsatz versehene Flasche.

Kohlenwasserstoffe

Die käuflichen Lösungsmittel wurden jeweils unter Stickstoffatmosphäre aus Umlaufapparaturen entnommen, die mit Lithiumalanat beschickt waren.

2. Ausgangsverbindungen

Dimethylamin

wurde aus der Bombe in eine mit Methanol-Trockeneis gekühlte Vorlage einkondensiert.

$$Kp_{723} = 6^{\circ}\text{C}$$

Diäthylamin

Das über Kaliumhydroxyd getrocknete Amin wurde vor der Umsetzung frisch destilliert.

$$Kp_{760} = 56,3^{\circ}\text{C}$$

Hexamethyldisilazan

Die käufliche Verbindung wurde vor der Umsetzung über eine Kolonne destilliert.

$$Kp_{760} = 124^{\circ}\text{C}$$

Methylsilylamin

wurde aus Trimethylchlorsilan und Monomethylamin in Aether nach bekannter Vorschrift hergestellt und durch Destillation gereinigt (69).

$$Kp = 67^{\circ}\text{C}$$

Lithiumsilazan, $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, Lithiummethylsilylamid, $\text{LiN}(\text{Me})\text{SiMe}_3$, Lithiummethyllamid, LiNMe_2 und Lithiumdiäthyllamid, LiNEt_2 wurden durch stöchiometrische Umsetzungen der entsprechenden Amine mit n-Butyllithium hergestellt und zu den Metallamiden ohne weitere Reinigung umgesetzt.

2.1.1. Trimethylzinnchlorid

wurde durch Umsetzung von SnMe_4 mit SnCl_4 im Verhältnis 3:1 hergestellt. Die Ausbeute ist quantitativ. ($3 \text{ Me}_4\text{Sn} + \text{SnCl}_4 \rightarrow 4 \text{ Me}_3\text{SnCl}$)

Fp. = 37°C Kp₁₂ = 50°C

Trimethylzinndialkylamid



Lithiumdialkylamid wurde in absolutem Petroläther suspendiert und unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter kräftigem Rühren mit Trialkylzinnchlorid, gelöst in abs. Petroläther, im Verhältnis 1:0,8 zur Reaktion gebracht. Im übrigen wurde nach bekannten Literaturverfahren gearbeitet.

$\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ Kp₇₂₀ = 126°C

$\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ Kp₁ = 45°C

2.1.2. Trimethylbleichlorid



80/20 Lösungen der Tetraalkylbleiverbindung in Toluol werden mit der gleichen Menge trockenem Toluol unter Stickstoffatmosphäre in einem gut ziehenden Abzug verdünnt. In die gut gerührte Lösung leitet man wasserfreien Chlorwasserstoff ein. Nach kurzer Zeit fällt ein weißer Niederschlag von Trialkylbleichlorid aus. Nach etwa 30 Minuten beendet man das Durchleiten von HCl-Gas und sammelt den Feststoff auf einem Filter. Man erhält in guter Ausbeute (80 %) die Trialkylbleichloridverbindung, welche im HV von Tetraalkylbleiresten und Lösungsmittel befreit werden.

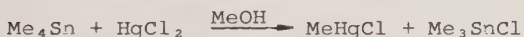
Me_3PbCl : Fp. = 90° (Zersetzung)
seidenweiße Kristalle

Trimethylbleisilazan



105 mmol = 30 g Trimethylbleichlorid werden im 500 ml Rundkolben in etwa 150-200 ml absolutem Benzol gelöst. Hinzu gibt man 105 mmol = 17,5 g Lithiumhexamethyldisilazan. Es wird ein Rückflußkühler aufgesetzt und über Nacht gekocht. Man destilliert danach das Benzol ab. Das gebildete Trimethylbleihexamethylsilazan wird aus demselben Kolben in mehrere, gut mit Stickstoff gespülte Kölbchen bei 85-87°C/3 Torr destilliert. Das reine Produkt erstarrt schon teilweise im Kühler. Fp.: 22°C, Ausbeute 81 %, helle glasige Kristalle.

2.1.3. Methylquecksilberchlorid



Alkylquecksilberchloride werden durch Zutropfen von Tetraalkylzinn zu Lösungen von Quecksilberchlorid in Methanol bei Zimmertemperatur erhalten. Nach kurzem Rühren fällt das kristalline Alkylquecksilberchlorid aus. Man saugt ab, wäscht mit Methanol und trocknet die Produkte im HV. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

MeHgCl : Fp. = 168°C seidenweiß glänzende

EtHgCl : Fp. = 184°C Kristalle

Methylquecksilberbis-(trimethylsilyl)amid



Lithiumhexamethyldisilazan wird in abs. Toluol gelöst und im Stickstoffgegenstrom mit der äquimolaren Menge des Chlorids versetzt. Es wird über Nacht refluxiert und Lösungsmittel abdestilliert. Durch ¹H-NMR- und UR-Spektroskopie sowie Aufnahme der Massenspektren wird auf Reinheit geprüft.

$\text{MeHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ $K_{p1} = 37^\circ\text{C}$ Ausbeute 76,5 %
 $d = 1,557 \text{ g/cm}^3$, farblose Flüssigkeit

$\text{EtHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ $K_{p1} = 60-63^\circ\text{C}$ Ausbeute 78 % farbl. Flüssigkeit

Die Silazane zersetzen sich an der Luft und sind leicht hydrolysierbar. Unter Sauerstoff-, Feuchtigkeits- und Luftausschluß sind sie im Kühlschrank monatelang haltbar.

2.1.4. Quecksilber-bis-[bis-(trimethylsilyl)]amid

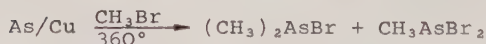


In einem Dreihalskolben werden 0,1 Mol (27 g) HgCl_2 und 0,2 Mol (33,4 g Lithium-bis(trimethylsilyl)amid vorgelegt und ca. 250 ml trockner Äther zugegeben. Es findet sofort eine exotherme Reaktion statt. Man kocht unter Rühren noch 2 h am Rückfluß, filtriert vom ausgefallenen Lithiumchlorid ab und engt das Filtrat im Vakuum ein. Die Destillation des öligen Rückstandes ergibt farbloses $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.

$K_{p1} = 80^\circ\text{C}$ Ausbeute 80-95 %

Die Verbindung reagiert mit geringsten Spuren von Feuchtigkeit unter Ausscheidung von rotem Quecksilberoxyd.

2.1.5. Dimethylarsenbromid



Arsen wurde in einer Scheibenschwingmühle feinst pulverisiert und mit Kupferpulver vermischt in einem Glasrohr auf Glaswolle aufgetragen. 3 h wurde bei 360°C Wasserstoff, weitere 11 h Methylbromid durch das Rohr geleitet. Bei der Destillation der aufgefangenen Flüssigkeit wurden zwei Fraktionen gefunden.

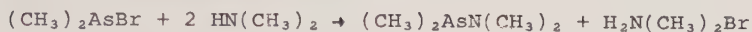
Fraktion a = Me_2AsBr $K_{p760} = 130^\circ\text{C}$

Fraktion b = MeAsBr_2 $K_{p760} = 180^\circ\text{C}$

Gesamtausbeute 61,2 %

Bei Verlängerung der Reaktionszeit kann die Ausbeute noch erhöht werden. Die Verbindungen wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachgewiesen.

Dimethylarsendimethylamid

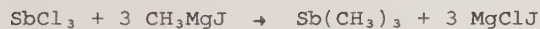


Zu der ätherischen Lösung von $(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}$ wurde unter Trockeneiskühlung Dimethylamin zugetropft, nach Abfristen des sehr voluminösen Niederschlags und mehrmaligem Waschen mit Aether wurde destilliert.

$\text{Kp}_{760} = 108^\circ\text{C}$ Ausbeute 36 %

Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigte die hergestellte Verbindung.

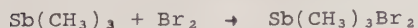
2.1.6. Antimontrimethyl



Zu einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid (aus 73 g = 3 Mol Mg und 426 g (3 Mol) CH_3J in 500 ml Diäthyläther wurde unter Eis/ NaCl -Kühlung eine Lösung von 228 g (1 Mol) SbCl_3 in 250 ml Diäthyläther zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird das Antimontrimethyl aus dem Reaktionsgemisch in eine gut gekühlte Vorlage als klare, farblose Flüssigkeit abdestilliert.

$\text{Kp}_{760} = 145^\circ\text{C}$ Ausbeute 81 %

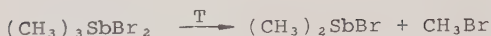
Trimethylantimondibromid



Das aus obiger Reaktion gewonnene Antimontrimethyl wurde sofort zum Bromid weiter umgesetzt. Dazu tropft man Brom bis zur bleibenden Bromfärbung zu Antimonverbindung, frittet die entstandenen Kristalle ab, wäscht mit Aether nach und kristallisiert aus Aethanol um. Nach Trocknen an der HV-Anlage erhält man 265 g $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ als weiße kristalline Substanz.

$\text{Fp} = 214^\circ\text{C}$ Ausbeute 62,6 %

Dimethylantimonbromid



$(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}$ wurde bei 180°C und 700 mm in einem Salzschnmelzbad pyrolysiert. Nach 2 Stunden ist die CH_3Br -Entwicklung beendet und es liegt $(\text{CH}_3)_2\text{SbBr}$ im Reaktionsgefäß vor. Ueber eine Kolonne wurde Dimethylantimonbromid bei 90 Torr aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und als schwach gelb gefärbte wachsartige Substanz in einer mit Methanol-Trockeneis-gekühlten Vorlage gewonnen (72).

$\text{Kp}_{7,0} = 100-103^\circ\text{C}$ Ausbeute 77,3 %

Dimethylantimondimethylamid



58 g = 0,25 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{SbBr}$ wurden in 200 ml Diäthyläther teils gelöst, teils suspendiert und zur äquimolaren Menge Lithiumdimethylamid in Äther zugetropft. Bei guter Kühlung (Methanol/Trockeneis) läßt man die Suspension so schnell zutropfen, daß der Äther gerade siedet. Nach Abschluß der Zugabe wurde die jetzt orangegelbe Lösung langsam auf Zimmertemperatur gebracht und weitere 2 Stunden gerührt. Nach Einengen wird vom LiBr abgefrittet, das Filtrat vom restlichen Äther getrennt und das Amid bei 75 Torr und 80°C Wasserbadtemperatur über eine 15 cm Vigreuxkolonne destilliert. Man erhält eine klare, farblose Flüssigkeit, die äußerst hydrolyse- und sauerstoffempfindlich ist (73).

$\text{Kp}_{7,0} = 80^\circ\text{C}$ Ausbeute 45 %

2.1.7. Dimethylwismutbromid



Da das käufliche BiCl_3 zum größten Teil als Wismutoxychlorid vorliegt, wurde das Trichlorid aus elementarem Wismut im Chlorstrom bei 500°C hergestellt. Unter Eiskühlung und

Rühren wurde eine ätherische Lösung von BiCl_3 zum Grignard-reagenz zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Anteile abdestilliert und anschließend fraktioniert. (Bevor die Apparaturen auseinandergenommen werden, müssen sie völlig abgekühlt sein. Heißes $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ explodiert heftig bei Berührung mit Luftsauerstoff) (74).

$\text{Kp}_{760} = 104^\circ\text{C}$ Ausbeute 53 %

Die Umsetzung mit Brom in Pentan wurde bei -20°C durchgeführt.

$(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$: $\text{Fp} = 208^\circ\text{C}$ mit Zersetzung, Ausbeute 87,7 %
leicht gelb gefärbte, kristalline Substanz

Dimethylwismut-N-methyl-N-silylamid



Zu einer Aufschlammung von $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$ in n-Hexan wurde unter Eiskühlung und kräftigem Rühren das Amid in n-Hexan zugetropft, wobei sofort Schwarzfärbung eintrat. Es wurde kurz erwärmt, dann abgefrittet und fraktioniert.

$\text{Kp}_{0,1} = 31^\circ\text{C}$ Ausbeute 42 %

Klare Flüssigkeit, sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindlich, charakteristischer Metallamidgeruch. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigte das hergestellte Amid.

2.2. Diazomethan und Diazoketone

2.2.1. Diazomethan

25 g KOH werden in 50 ml dest. Wasser gelöst und auf 0°C abgekühlt. Man überschichtet mit 150 ml Aether und gibt bei 0°C innerhalb einer Stunde 12 g N-Nitrosomethylharnstoff portionsweise zu, wobei sich die ätherische Phase gelb färbt. Danach trocknet man über festem KOH bei -25°C und kondensiert im HV um. Der Gehalt der Lösung an CH_2N_2 wurde durch Zugabe von n/10 Benzoesäurelösung und Rücktitration mit n/10 KOH bestimmt.

2.2.2. Diazoessigsäureäthylester

Ein ^1H -NMR-Routinespektrum machte vor dem Einsatz des käuflichen Diazoesters eine Destillation erforderlich.

$Kp_{12} = 45^\circ\text{C}$ gelbe Flüssigkeit

2.2.3. Diazoaceton

8,0 g (0,1 Mol) Acetylchlorid in ca. 50 ml Aether gelöst, werden allmählich in 2,5 Mol CH_2N_2 in ca. 600 ml absoluten Aether eingetropft. Man läßt über Nacht stehen, zieht den Aether ab und destilliert im Vakuum.

$Kp_{13} = 49^\circ\text{C}$ gelbe Flüssigkeit

2.2.4. Diazoacetophenon

12 g (85,4 mmol) Benzoylchlorid in 200 ml Aether wurden in eine Lösung von 2,5 Mol CH_2N_2 in 400 ml Aether getropft. Nach 12-stündigem Stehen wurde eingeeengt und auf -15°C abgekühlt. Die ausgefallenen gelben Kristalle wurden abgesaugt und einmal mit kaltem Aether gewaschen (71).

$Fp = 48^\circ\text{C}$, gelbe Kristalle Ausbeute 80%

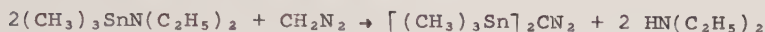
2.3. Acetylendicarbonsäuredimethylester

wurde von der Firma Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt, da ein ^1H -NMR-Spektrum das erwartete Singulett zeigte.

3. Metallorganische Diazoalkane bzw. -ketone

3.1. Zinndiazoverbindungen

Bis(trimethylzinn)diazomethan



Eine ätherische Lösung von Diazomethan (1,68 g = 40 mmol in 50 ml Aether) wurde neben 2,35 g = 10 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in flüssigem Stickstoff eingefroren, Ölpumpenvakuum angelegt und durch Auftauen der ätherischen Lösung und gleichzeitigem Kühlen des Amids aufkondensiert. Nach Auftauen des Reaktionsgemisches unter Stickstoff wurde noch kurze Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Komponenten hinterbleibt ein gelbes kristallines Produkt.

Fp = - 1°C Ausbeute quantitativ

Kp_{0,1} = 64-67°C

Von einer Destillation wurde Abstand genommen, da metallorganische Diazoalkane bei geringer Ueberhitzung zur Explosion neigen. Wie die Elementaranalyse zeigte, erwies sich das Produkt als ausreichend rein. Bei - 20°C Lagertemperatur konnte auch nach längerer Zeit kein Zersetzungsprodukt festgestellt werden. Die IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stimmten mit denen aus der Literatur überein. Aus dem Massenspektrum konnte neben typischen Fragmentierungen der Molekülpeak ermittelt werden. Das ¹³C-NMR entsprach dem Erwartungsspektrum.

Trimethylzinndiazoessigester



2,35 g = 10 mmol des Amids werden in ca. 20 ml abs. Aether gelöst, in wenig Aether verdünnt, unter Luftausschluß zugeotropft. Nach Einengen im Vakuum und Abziehen aller flüchtigen Bestandteile erhält man Trimethylzinndiazoessigester als gelbe, kristalline Substanz in quantitativer Ausbeute.

Sublimationspunkt 30°C/0,05 Torr

Die Kristalle sind unter Stickstoff gut haltbar, an der Luft zerfließen sie sofort. Elementaranalyse, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sowie UR- und Massenspektren bestätigen die erwartete Verbindung.

Trimethylzinndiazoacetone

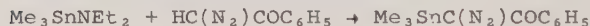


1,226 g (5,2 mmol) Trimethylzinndiäthylamid gelöst in 50 ml abs. Diäthyläther werden unter Kühlung mit der äquimolaren Menge Diazoacetone (0,437 g = 5,2 mmol) unter Luftausschluß versetzt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum hinterbleiben gelbbraune Kristalle, die im Gefrierfach gut haltbar sind (-25°C). An der Luft zerfließen die Kristalle rasch zu einem braunen Öl.

Fp = 20°C (Zersetzung) Ausbeute quantitativ

Zur Identifizierung der Verbindung wurde eine Elementaranalyse durchgeführt und ^1H -NMR-, UR- und Massenspektren dazu herangezogen, die die erwarteten Werte erbrachten.

Trimethylzinndiazoacetophenone



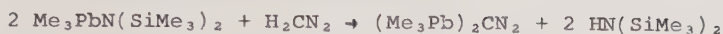
2,35 g Amid (10 mmol) werden mit wenig Äther verdünnt und mit der äquimolaren Menge an Diazoacetophenone, in wenig Äther gelöst, unter Luftausschluß und Kühlung tropfenweise zusammengegeben. Es entsteht sofort eine kirschrote Färbung und nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile hinterbleiben nach scharfem Trocknen am Feinvakuum kirschrote Kristalle.

Fp = 20°C (Zersetzung) Ausbeute quantitativ

Die Kristalle sind sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, sie zerfließen augenblicklich an der Luft. Elementaranalyse sowie ^1H -NMR- und Massenspektrum bestätigen die erwartete Verbindung.

3.2. Bleidiazoverbindungen

Bis-(trimethylblei)diazomethan



Durch Aufkondensieren einer ätherischen Diazomethanolösung wurde analog der Zinn-diazomethan-Darstellung das Bis-(trimethylblei)diazomethan hergestellt. Trocknung der Kristalle erfolgte unter Lichtausschluß und Kühlung; es ist in jedem Falle von einem großen Diazomethanüberschuß auszugehen, da mit nicht umgesetztem Silazan die Substanz nur als gelbliches Oel erhalten wird.

Fp = 12-13°C; orangegelbe Kristalle, die an der Luft rasch zu einer öligen Substanz zerfließen. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe der Elementaranalyse und ¹H-NMR-, UR- und Massenspektren.

Trimethylbleidiaoessigester



2,06 g = 5 mmol Silazan wurden unter Luftausschluß in wenig abs. Äther gelöst und mit der äquimolaren Menge (0,57 g) des Diazoessigesters versetzt. Im übrigen wurde wie beim Trimethylzinn-diazoessigester verfahren; man erhält gelbe Kristalle die an der Luft rasch weiß werden.

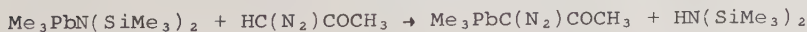
Fp = 56-58°C

Kp₃ = 62-67°C Die Ausbeute ist quantitativ.

Bis zur Weiterverwendung konnte die Verbindung im Kühlschrank bei Verdunklung längere Zeit ohne Zersetzungserscheinungen aufbewahrt werden.

Nachgewiesen wurde die Verbindung sowohl durch die Elementaranalyse als auch durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, UR-, Raman- und Massenspektren.

Trimethylbleidiaoacetone



2,06 g (5 mmol) Silazan werden in wenig abs. Aether gelöst und unter Kühlung mit der äquimolaren Menge (0,44 g) Diazoacetone versetzt. Man läßt noch einige Tage bei $\sim 21^{\circ}\text{C}$ im Tiefkühlfach stehen; nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben zitronengelbe, massive Kristalle zurück.

Fp = 18°C mit Zersetzung Ausbeute 72 %

Die Kristalle sind sehr luft- und hydrolyseempfindlich, sie laufen nach der Entnahme sofort an der Luft schwarz an und zerfließen. $^1\text{H-NMR}$ -, UR- und Massenspektrum zeigen die erwarteten Signale.

Trimethylbleidiazacetophenon



Unter Stickstoff wird zu einer Lösung von 2,06 g (5 mmol) Silazan in abs. Aether die stöchiometrische Menge an Diazoacetophenon, gelöst in wenig Aether, zuge tropft. Es fällt sogleich ein rotbrauner Niederschlag aus, der durch Abziehen aller flüchtigen Reaktionskomponenten als rostrotes Pulver erhalten wird.

Fp = ab 110°C mit Zersetzung Ausbeute quantitativ

An der Luft zerfließen die Kristalle rasch zu einem schwarzglänzenden Öl. Unter Stickstoff im Kühlschrank ist die Substanz längere Zeit haltbar.

$^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren zeigen die erwarteten Signale.

3.3. Arsenediazoverbindungen

Bis(dimethylarsen)diazomethan

Versuche zur Darstellung metallorganischer Diazoverbindungen des Arsens liefen mit der Synthetisierung der metallorganischen Pyrazole parallel (27). Bis-(dimethylarsen)diazomethan konnte deshalb für die Cyclisierung übernommen werden.

Kp₁₀ ² = 39°C Fp = 28°C Ausbeute 77,5 %

Bis(dimethylarsen)diazomethan ist ein rötlich gelbes Oel von unangenehmem Geruch. Es ist weder auf Schlag noch in der Flamme explosiv. Die Verbindung ist relativ luftbeständig.

Dimethylarsendiazoessigester

Die Diazoessigester Verbindung des Arsens wurde ebenfalls aus o.g. Arbeiten übernommen.

$Kp_{10}^{-2} = 40^{\circ}C$ $Fp = - 35^{\circ}C$ Ausbeute 82,5 %

Der Arsendiazoessigester ist ein gelbrötliches Oel, relativ luftbeständig und von durchdringendem, fruchtig-unangenehmem Geruch. Weder auf Schlag noch in der Flamme ist die Substanz explosiv.

3.4. Antimondiazoverbindungen

Bis(dimethylantimon)diazomethan



Zu 2,12 g = 10,84 mmol Antimonamid wurde bei $- 190^{\circ}C$ im Vakuum Diazomethan in Aether im Ueberschuß hinzukondensiert. 12 Stunden wurde bei $- 80^{\circ}C$ gerührt; es fielen gelbe Kristalle aus, die sich beim Erwärmen um wenige Grad wieder lösten. Im HV wurden bei $- 20^{\circ}C$ alle flüchtigen Anteile abgezogen. Man erhält gelbe Kristalle.

$Fp = 7^{\circ}C$ Ausbeute quantitativ

Bis(dimethylantimon)diazomethan, ein gelbes Oel, ist nicht schlagempfindlich, verpufft aber in der Flamme. Die Substanz zersetzt sich an der Luft sehr schnell, unter Stickstoffatmosphäre beim Raumtemperatur nur langsam. Auf Trockeneis ist sie einige Wochen unzersetzt haltbar, bei $- 25^{\circ}C$ dagegen nur wenige Stunden. Kurzwegsublimation im HV an einen mit Methanol-Trockeneis gekühlten Kühlfinger ist unter sehr schonenden Bedingungen möglich.

Die Ausbeuten hierbei sind gering. Wie die Spektren und Analysen zeigten, ist diese Reinigung nicht mehr erforderlich.

Dimethylantimondiazooessigester



Zu 1,64 g Antimonamid (8,35 mmol) wurde bei -80°C 0,98 g = 8,35 mmol Diazoessigester in 2 ml abs. Aether zugetropft und 2 Tage gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und im HV destilliert.

$Kp_{0,1} = 67^\circ\text{C}$ Ausbeute 71 %

Elementaranalyse, ^1H -NMR-, UR- und Massenspektren bestätigen die erwartete Verbindung.

3.5. Wismutdiazoverbindungen

Bis-(dimethylwismut)diazomethan



Zu 1,56 g Dimethylwismutmethylsilylamid (4,57 mmol) wurde bei -190°C im Vakuum ein Ueberschuß an Diazomethan in Aether kondensiert. Unter Rühren wurde langsam auf -80°C aufgetaut, wobei ein plötzlicher Farbwechsel von gelb nach rötlich eintrat. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im HV bei -80°C blieb ein oranger Feststoff zurück.

Fp: Raumtemperatur mit Zersetzung

Ausbeute: quantitativ

Das Bis(dimethylwismut)diazomethan zersetzt sich bei Raumtemperatur auch unter Stickstoff sehr schnell unter Schwarzfärbung, an der Luft wird es sofort weiß. Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden. Die Substanz ist nicht sublimierbar, nicht schlagempfindlich, verpufft aber in der Flamme. Ueber Trockeneis läßt sie sich einige Wochen unzersetzt lagern. In DMSO und Aether ist sie löslich, jedoch tritt in Lösung Zersetzung erheblich schneller ein.

Dimethylwismutdiazooessigester



2,18 g Dimethylwismutmethylsilylamid (6,38 mmol) wurde in wenig Aether bei -80°C vorgelegt und 0,73 g = 6,38 mmol Diazoessigester in 2 ml Aether zugetropft; sofort fällt ein gelber Feststoff aus. Es wurde noch 1 Stunde gerührt, dann alle flüchtigen Anteile bei -80°C im HV abgezogen.

Fp: 35°C (Zersetzung) Ausbeute: quantitativ

Wismutdiazooessigester ist ein sehr luftempfindlicher Feststoff, der unter Stickstoff bei Raumtemperatur sich unter Dunkelfärbung zersetzt. Die Substanz explodiert weder auf Schlag noch verpufft sie in der Flamme, ist löslich in kaltem Toluol und Benzol und läßt sich im HV nicht unzersetzt sublimieren.

3.6. Quecksilberdiazoverbindungen

Bis-(methylquecksilber)diazomethan



2,3 mmol = 1,7 g Methylquecksilbersilazan werden in einem Ueberschuß an Diazomethan nach Aufkondensieren und Auftauen zur Reaktion gebracht. Bei Raumtemperatur wird noch 2 h gerührt und anschließend Aether und überschüssiges Diazomethan am HV abgezogen. Es ergeben sich zitronengelbe Kristalle.

Fp: $98-100^\circ\text{C}$ Ausbeute: quantitativ

Die Verbindung ist unter Lichtausschluß und Stickstoff bei Raumtemperatur beständig, explodiert jedoch bei raschem Erwärmen oder bei Schlageinwirkung, so daß Vorsicht beim Umgang mit dieser Verbindung geboten ist. Sie ist etwas löslich in Toluol, wenig in Aether, mit Halogenkohlenstoffen wie CCl_4 oder HCCl_3 tritt rasche Zersetzung ein. Ein ^1H -NMR-Spektrum bestätigte die erwartete Verbindung.

Methylquecksilberdiazooessigestersäureäthylester



1,85 g = 4,94 mmol Methylquecksilbersilazan werden mit 5 ml abs. Äther verdünnt und bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Diazoessigester (0,56 g = 5 mmol) versetzt. Nach 30 Min. werden flüchtige Bestandteile im Vakuum abkondensiert und fraktioniert destilliert. Man erhält eine hellgelbe Flüssigkeit.

$K_{p1} = 110-112^\circ\text{C}$ Ausbeute: 75 %

Die Verbindung ist bei -18°C unter Luftausschluß einige Wochen unersetzt haltbar.

$\text{EtHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et} : K_{p1} = 125-130^\circ\text{C}$ Ausbeute 60 %,
Eigenschaften wie $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der
Verbindungen zeigen die erwarteten Signale.

Methylquecksilberdiazooaceton

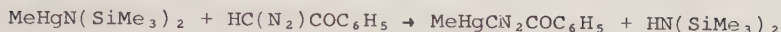


1,82 g = 4,85 mmol Methylquecksilbersilazan werden in ca. 30 ml abs. Äther gelöst; unter ständigem Rühren gibt man im Stickstoffgegenstrom 0,408 g = 4,85 mmol Diazoaceton, ebenfalls in etwas abs. Äther gelöst, hinzu; nach einigen Stunden fällt ein gelber Niederschlag aus. Man läßt noch etwa 2 Stunden rühren und zieht die flüchtigen Anteile im HV ab. Das trockne Produkt kann aus wenig Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Hierbei erhält man schön ausgebildete Kristalle.

$F_p = 96^\circ\text{C}$ (Zersetzung) Ausbeute 95 %

Die Verbindung ist beachtlich stabil gegen Licht und Luft. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten Signale.

Methylquecksilberdiazacetophenon

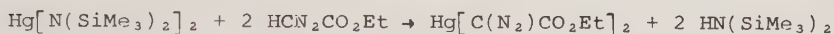


Methylquecksilberdiazacetophenon erhält man nach analogem Verfahren: Es wurden 1,74 g (4,64 mmol) Methylquecksilberhexamethyldisilazan und 0,677 g (4,64 mmol) Diazacetophenon umgesetzt. Auch hierbei erhält man hellgelbe, nadelförmige Kristalle.

Fp = 105°C Ausbeute: 94 %

Das Erwartungsspektrum stimmte mit dem aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum überein.

Quecksilberbisdiazooessigester



1,32 g = 2,52 mmol Quecksilberdisilazan in 2 ml abs. Aether gelöst, werden mit 0,5 g (5 mmol) Diazooessigester bei - 20°C versetzt. Nach 30 Minuten werden alle flüchtigen Anteile im HV entfernt. Es bleiben hellgelbe Kristalle zurück.

Fp = 105°C Ausbeute quantitativ

Quecksilberbisdiazacetone



1,29 g (2,49 mmol) Quecksilberbis(hexamethyldisilazan) werden in 30 ml abs. Aether gelöst. Unter Rühren gibt man 0,42 g (5 mmol) Diazacetone hinzu. Nach kurzer Zeit fällt ein hellgelber voluminöser Niederschlag aus, der sich bald in eine hellbraune Phase umwandelt die bei weiterem Rühren verschwindet. Nach ungefähr einer Stunde entsteht ein hellgelbes feinkristallines Produkt.

Fp = 108-110°C (Zersetzung)

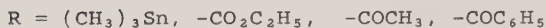
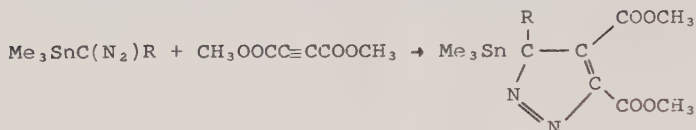
Ausbeute: quantitativ

Umkristallisieren ist nicht empfehlenswert, da sich Quecksilberbisdiazacetone in heißen Lösungsmitteln sehr leicht unter Metallabscheidung zersetzt.

4. Metallorganische Pyrazole bzw. Isopyrazole von

4.1. Zinn

Trimethylzinnpyrazole bzw. -isopyrazole



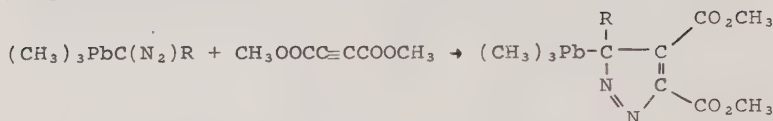
Bei allen vier metallorganischen Diazoalkanen bzw. -ketonen wurde die Diazokomponente in wenig abs. Aether gelöst, dort wo es nötig wurde vom unlöslichen Rückstand dekantiert, vorgelegt und mit der äquimolaren Menge an Acetylendicarbonsäuredimethylester, in wenig abs. Aether gelöst, versetzt. Zutropfen erfolgte im Stickstoffgegenstrom bei Raumtemperatur, nach Beendigung wurde ein Quecksilberüberdruckventil aufgesetzt und weiter gerührt. Die Reaktion mit der Diazomethan-komponente verlief als einzige exotherm. Nach Waschen mit Aether konnten bereits analysenreine Produkte erhalten werden. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Reaktionsbedingungen, Lösungsmittel und physikalischen Eigenschaften der gewonnenen Trimethylzinnpyrazole bzw. -isopyrazole aufgeführt.

Reaktionsbedingungen und Eigenschaften zinnorganischer Pyrazole bzw. Isopyrazole

	Trimethylzinn- diazokomponente	Acetylendicarbon- säuredimethylester	Reaktionszeit	Aus- beute	Eigenschaften	Schmelz- punkte
1	$[(CH_3)_3Sn]_2CN_2$ 3,03 g = 8,2 mmol in 20 ml abs. Et_2O	1,17 g = 8,2 mmol in 2 ml abs. Et_2O	wenige Sek. nach Eintropf. Kristallisat.	94 %	seidig weiße Krist. luftstabil unlös. in Et_2O leicht lösl. in $CHCl_3$	$Fp_1=132^\circ C$ nach Erstarren $Fp_2=50^\circ C$
2	$(CH_3)_3SnC(N_2)CO_2Et$ 4,15 g = 15 mmol in 25 ml abs. Et_2O	2,13 g = 15 mmol in 2 ml abs. Et_2O	Auskristall. nach ca. 1 h	84 %	weiße Kristalle m. aromat. Geruch luftstabil unlös. in Et_2O leicht lösl. in $CHCl_3$	$Fp_1=175^\circ C$ nach Erstarren bei ca. $180^\circ C$ $Fp_2=201^\circ C$ ab $270^\circ C$ Zers.
3	$(CH_3)_3SnC(N_2)COCH_3$ 3,13 g = 11,4 mmol in 20 ml abs. Et_2O	1,65 g = 11,4 mmol in 2 ml abs. Et_2O	Auskristall. nach ca. 24 h	52 %	weiße Kristalle m. aromat. Geruch luftstabil, in Et_2O unlös. l.l. in $CHCl_3$	$Fp_1=146^\circ C$ nach Erstarren $Fp_2=117^\circ C$ ab $220^\circ C$ Zers.
4	$(CH_3)_3SnC(N_2)COC_6H_5$ 4,64 g = 15,1 mmol in 25 ml abs. Et_2O	2,13 g = 15,1 mmol in 2 ml Aether	3 Tage	74 %	gelblich-weiße Kristalle m. aromat. Geruch unlös. in Et_2O l.l. in $CHCl_3$	$Fp_1=158^\circ C$ nach Erstarren $Fp_2=65^\circ C$

4.2. Blei

Trimethylbleipyrazole bzw. -isopyrazole



$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Pb}, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{COCH}_3, \text{COC}_6\text{H}_5$

Bei bleiorganischen Pyrazolen bzw. Isopyrazolen wurde analog der Darstellung von zinnorganischen Pyrazolen bzw. Isopyrazolen vorgegangen. Es mußte in allen vier Fällen auf eine klare, ätherische Lösung der Metалldiazokomponente geachtet werden, was durch Dekantieren vom Rückstand erreicht werden konnte. Ein Abfritten hatte sich nicht bewährt, da durch ölige Zersetzungsprodukte die Frittenporen verstopft wurden und eine Trennung auf diesem Wege unmöglich wurde. Ein Maß für das Fortschreiten der Reaktionen konnte in allen Fällen durch das Aufhellen der gelben Färbung der Diazokomponente erhalten werden. Waschen mit abs. Aether ergab auch hier nach Trocknen im Feinvakuum analysenreine Substanzen. Reinigen durch Umkristallisieren wurde nicht vorgenommen, um den Umlagerungsprozess nicht einzuleiten. Im Feinvakuum wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Reaktionsbedingungen und Eigenschaften bleiorganischer Pyrazole bzw. Isopyrazole

	Trimethylblei- diazokomponente	Acetylendicarbon- säuredimethylester	Reaktionszeit	Aus- beute	Eigenschaften	Schmelz- punkte
5	$[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{C}(\text{N}_2)$ 2,9 g = 5,3 mmol in ca. 20 ml abs. Et_2O	0,75 g = 5,3 mmol in 2 ml abs. Et_2O	wenige Sek. nach Ende d. Zutropfens schlagartiges Auskryst.	quant.	weiße seidig glänz. Kristalle federbüschelförm. ab Fp_2 , in Et_2O unlös., l.l. in CHCl_3	$\text{Fp}_1=128^\circ\text{C}$ erneutes Auskryst. ab 130°C $\text{Fp}_2=280^\circ\text{C}$ m. Zers.
6	$(\text{CH}_3)_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 3,5 g = 9,6 mmol in 25 ml abs. Et_2O	1,36 g = 9,6 mmol in 2 ml abs. Et_2O	Kristallisat. nach ca. 1 h	87 %	weiße, luftbest. Krist. m. aromat. Geruch, in Et_2O unlös., l.l. in CHCl_3	$\text{Fp}_1=162^\circ\text{C}$ erneutes Kristall. ab 165°C $\text{Fp}_2=225^\circ\text{C}$ m. Zers.
7	$(\text{CH}_3)_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COCH}_3$ 1,61 g = 4,8 mmol in 20 ml Aether	0,68 g = 4,8 mmol in 2 ml abs. Aether	ca. 24 h	66,4 %	gelb-braune Krist. aromat. Geruch, luftbest., unösl. in Et_2O , l.l. in CHCl_3	$\text{Fp}_1=146^\circ\text{C}$ nach Erstarr. erneuter $\text{Fp}_2=128^\circ\text{C}$ ab 255°C Zers.
8	$(\text{CH}_3)_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$ 1,36 g = 3,4 mmol in 20 ml Et_2O	0,49 g = 3,4 mmol in ca. 2 ml Et_2O	ca. 24 h	53,9 %	rostrote Krist. luftbest., unösl. in Et_2O , l.l. in CHCl_3	$\text{Fp}_1=152^\circ\text{C}$ nach Erstarr. erneuter $\text{Fp}_2=67^\circ\text{C}$ ab 230°C Zers.

4.3. Quecksilber

Quecksilberorganische Isopyrazole und Quecksilberbispyrazole bzw. -isopyrazole

Auch von den vier Methylquecksilberdiazoderivaten erhielt man stabile Quecksilberpyrazole bzw. -isopyrazole. Die geringe Löslichkeit der Methylquecksilberdiazokomponenten in Aether war weniger von Nachteil und wurde nur im Falle des Bis(methylquecksilber)diazomethans durch Benzol ersetzt. Im übrigen wurde nach Aufschlammung in Aether der Acetylendicarbonsäuredimethylester zugegeben, wobei die Reaktion durch vollständiges Lösen der Aufschlammung eingeleitet wurde. Es konnte auch hier durch die Aufhellung der Gelbfärbung der weitere Reaktionsverlauf beobachtet werden. Da vom Quecksilber die Bisdiazokomponenten gut handhabbar sind, wurden Versuche mit zwei Vertretern dieser Klasse mit Erfolg durchgeführt. Das Quecksilberdiazomethan kam dabei wegen der hohen Explosivität nicht zur Umsetzung. Die Gewinnung der Quecksilberbispyrazole wurde durch die anfangs entstehenden hochviskosen Produkte erschwert, konnten aber nach mehrmaligem Waschen in Aether und längerem Stehenlassen zum Auskristallisieren gebracht werden. Die Quecksilberpyrazolderivate sind, verglichen mit den Zinn- und Bleiderivaten, nicht so stabil. Sie werden nach längerem Lagern leicht grau. Es wurden bei allen Umsetzungen weiße bis leicht cremefarbene Produkte erhalten, die als feinkristalline Substanzen anfielen. In der folgenden Tabelle sind die Reaktionsbedingungen, Eigenschaften und Schmelzpunkte zusammengestellt. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei Reaktion 9 und 13 leicht exotherm verliefen.

Quecksilberorganische Pyrazole bzw. Isopyrazole

	Methylquecksilber- diazokomponente	Acetylendicarbon- säuredimethylester	Reaktions- zeit	Ausbeute	Eigenschaften	Schmelzpunkte
9	$(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{CN}_2$ 1,43 g = 3 mmol in 20 ml Et_2O aufge- schl.	0,43 g = 3 mmol in 2 ml abs. Et_2O	1 h	80 %	weißes kristall. Pulver, luftstab. in Et_2O unl., lösl. in CHCl_3	$\text{Fp}_1=155-156^\circ\text{C}$ nach Erstarren $\text{Fp}_2=127^\circ\text{C}$ ab 215°C Zers.
10	$\text{CH}_3\text{HgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 1,45 g = 4,4 mmol in 20 ml Et_2O auf- geschl.	0,63 g = 4,4 mmol in 2 ml abs. Et_2O	1 h	87,6 %	weiße Kristalle luftbest., in Et_2O unlös., lösl. in CHCl_3	$\text{Fp}_1=121^\circ\text{C}$ kein Auskrist. bei Erstarren o. Abkühlen feststellbar
11	$\text{CH}_3\text{HgCN}_2\text{COCH}_3$ 1,57 g = 5,3 mmol in 50 ml Et_2O auf- geschl.	0,743 g = 5,3 mmol in 2 ml Et_2O	4 h	84 %	weiße krist. Nadeln in Aether unl., in CHCl_3 unl., luftstab.	$\text{Fp}_1=135-136^\circ\text{C}$ Auskrist. bei 138°C $\text{Fp}_2=145^\circ\text{C}$ Nach Abk. $\text{Fp}_3=60^\circ\text{C}$
12	$\text{CH}_3\text{HgCN}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ 1,44 g = 4 mmol in 50 ml abs. Et_2O aufgeschl.	0,57 g = 4 mmol in 2 ml Et_2O	3 d	91 %	weißes krist. Pulver in Et_2O unl., lösl. in CHCl_3 , luftbest.	$\text{Fp}_1=138^\circ\text{C}$ nach Abkühlen erneutes Kristall. $\text{Fp}_2=59^\circ\text{C}$
13	$\text{Hg}(\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1,8 g = 4,2 mmol in 50 ml abs. Et_2O	1,2 g = 8,4 mmol in 5 ml Et_2O	3 h	82 %	erst farbl. Oel, unl. in Et_2O , nach Waschen weiße Krist., lösl. in CHCl_3	$\text{Fp}_1=123^\circ\text{C}$ nach Erstarren $\text{Fp}_2=110^\circ\text{C}$, bis 210°C (sirupös, Zers.)
14	$\text{Hg}(\text{C}(\text{N}_2)\text{COCH}_3)_2$ 1,0 g = 2,7 mmol in 40 ml Et_2O aufge- schl.	0,8 g = 5,4 mmol	4 d	76 %	weißl. gelbe Krist. licht- u. luftbest. unl. in Et_2O , l.l. in CHCl_3	$\text{Fp}_1=147^\circ\text{C}$ kein Auskrist. mehr

4.4. Arsen

Arsenorganische Pyrazole bzw. Isopyrazole

Vom Arsen wurden die erst kürzlich dargestellten Vertreter des Diazomethans und Diazoessigesters mit Acetylendicarbonsäuredimethylester umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen vom Sn, Pb und Hg, allerdings konnte auch nach mehrtägigem Kochen unter Rückfluß weder vom Diazomethan- noch vom Diazoessigesterprodukt ein Cyclisierungsprodukt erhalten werden.

4.5. Antimon

Antimonorganische Pyrazole bzw. Isopyrazole

Auch vom Antimon existieren bisher nur die beiden Diazokomponenten vom Diazomethan und Diazoessigester. Da diese Verbindungen gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sehr empfindlich sind, wurde bei - 20°C die Acetylenkomponente zugegeben und erst dann auf Zimmertemperatur erwärmt. Im Falle des Bis(dimethylantimon)diazomethans mußte ähnlich wie beim Quecksilber mehrmals mit trockenem Äther gewaschen werden, um zum Kristallisieren zu bringen, da sich anfangs ein hochviskoses Öl bildete.

4.6. Wismut

Wismutorganische Pyrazole bzw. Isopyrazole

Wie beim Antimon existieren auch beim Wismut bisher nur das Bis(dimethylwismut)diazomethan und der Dimethylwismutdiazoessigester. Die Reaktionsbedingungen lagen wegen der hohen Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit ähnlich wie beim Antimon. Die extreme Wärmeempfindlichkeit des Bis(dimethylwismut)diazomethans machte eine Umsetzung zum Pyrazol unmöglich.

Arsen-, antimon- und wismutorganische Pyrazole bzw. Isopyrazole

	Methylmetall- diazokomponente	Acetylendicarbon- säuredimethylester	Reaktions- zeit	Ausbeute	Eigenschaften	Schmelzpunkte
15	$[(\text{CH}_3)_2\text{As}]\text{CN}_2$ 1,2 g = 4,8 mmol in abs. Et_2O	0,68 g = 4,8 mmol ca. 2 ml abs. Et_2O	3 d unter Rück- fluß		keine Reaktion	
16	$(\text{CH}_3)_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ 1,46 g = 6,7 mmol in ca. 25 ml abs. Et_2O	0,95 g = 6,7 mmol ca. 2 ml abs. Et_2O	3 d unter Rück- fluß		keine Reaktion	
17	$[(\text{CH}_3)_2\text{Sb}]_2\text{C}(\text{N}_2)$ 2,22 g = 6,5 mmol in ca. 25 ml abs. Et_2O	0,92 g = 6,5 mmol ca. 2 ml abs. Et_2O	bei -60°C 24 h		viskoses Öl, dann Krist., lösl. in Et_2O rel. licht- u. luftbeständig	$\text{Fp}_1 = 85^\circ\text{C}$ Auskrst. ab 155°C kein Fp_2
18	$(\text{CH}_3)_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 1 g = 3,8 mmol ca. 20 ml abs. Et_2O	0,54 g = 3,8 mmol ca. 2 ml abs. Et_2O	3 d bei RT	43 %	weiß-gelbe Krist. unlös. in Et_2O , lös. in CHCl_3 , licht- u. luftbest.	$\text{Fp} = 103^\circ\text{C}$ mit Umlager. bis 112°C
19	$[(\text{CH}_3)_2\text{Bi}]_2\text{CN}_2$ 1,2 g = 2,3 mmol in abs. Et_2O	0,33 g = 2,3 mmol ca. 2 ml abs. Et_2O	bei -60°C		nicht isolierbar	
20	$(\text{CH}_3)_2\text{BiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 0,95 g = 2,7 mmol ca. 25 ml abs. Et_2O	0,38 g = 2,7 mmol ca. 2 ml abs. Et_2O	3 h bei RT	93,2 %	weiße Kristalle, unlös. in Et_2O , lös. in CHCl_3 , licht- und luftbest.	$\text{Fp}_1 = 96-98^\circ\text{C}$ nach Erstarren $\text{Fp}_2 = 210^\circ\text{C}$ mit Zers.

5. Analytische und spektroskopische Untersuchungen

5.1. Analysendaten der Elementaranalysen

In der folgenden Tabelle sind die berechneten und gefundenen prozentualen Anteile metallorganischer Pyrazole bzw. Isopyrazole gegenübergestellt.

C-, H-, N-Analysen wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg durchgeführt.

Die ergänzenden Metallbestimmungen führte die Firma Bernhard in Elbach über Engelskirchen durch. Nur bei den licht- und luftempfindlichen Diazoausgangsverbindungen war die C-, H-, N-Analyse ebenfalls in Elbach durchgeführt worden, da dort Bestimmungen unter Inertgas möglich sind.

5.2. UR-Spektren

IR-Spektren wurden mit Gitterspektrometern der Firma Perkin-Elmer vermessen (Modelle PE 225 und PE 457), wobei von den Substanzen ein KBr-Preßling angefertigt wurde (Aufnahmebereich $4000-250\text{ cm}^{-1}$).

5.3. Raman-Spektren

Die Registrierung von Raman-Spektren einiger repräsentativer Metallpyrazole erfolgte mit einem Gerät der Firma Coderg, Paris-Clichy, Typ PH1, als Anregung dienten Laser der Firma Spectra Physics, Typ 125 und 141.

5.4. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren

Kernresonanzspektren wurden mit Geräten HA 100 und T60 der Firma VARIAN, Palo Alto erhalten. Als Standard diente in allen Fällen 1 % internes Tetramethylsilan. Angaben der chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf das TMS-Signal, wobei nach niedrigeren Feldstärken positive Werte angegeben werden.

Kopplungskonstanten J werden in Hz aufgeführt. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf den Geräten XL 100 und CT 20 der Firma VARIAN aufgenommen.

5.5. Massenspektren

Massenspektren empfindlicher Verbindungen wurden über ein gekühltes Probeneinlaß-System mit einem Atlas-CH4-Gerät der Firma VARIAN Mat GmbH, Bremen, bzw. mit einem VARIAN Master 711 aufgenommen. Bei luftstabilen metallorganischen Pyrazolen wurden die massenspektroskopischen Bedingungen den Eigenschaften der Verbindungen angepaßt. Energien von 15 bis 70 eV bei Temperaturen von 50-165°C, meistens jedoch bei 150°C waren notwendig. Bei einigen Verbindungen war neben dem Rechnerspektrum ein Lichtzeigerspektrum nötig, um den teils sehr schwachen Molekülpeak ermitteln zu können.

Tabelle II: Analysendaten der 1,3-dipolaren Cycloadditionsprodukte metallorganischer Diazoalkane von Pb, Sn, Hg, Sb und Bi mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, $\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$

	% berechnet				% gefunden			
	M	C	H	N	M	C	H	N
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$	46,55	30,58	4,706	5,490	46,8	30,49	4,65	5,55
$\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	28,40	37,23	4,773	6,682	28,67	37,13	4,71	6,78
$\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COME}$	30,54	37,05	4,631	7,204	30,67	37,20	4,67	7,25
$\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$	26,34	45,26	4,435	6,213	26,23	45,57	4,48	6,38
$(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$	60,35	22,74	3,499	4,082	60,12	22,92	3,58	4,21
$\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	40,74	30,71	3,937	5,512	40,60	30,93	4,02	5,63
$\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COME}$	43,42	30,18	3,772	5,868	43,10	30,21	3,76	5,74
$\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$	38,40	37,85	3,711	5,19	38,54	37,76	3,59	5,14
$(\text{MeHg})_2\text{CN}_2$	65,43	17,61	1,957	4,566	65,19	17,82	1,87	4,63
$\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	42,67	28,03	2,972	5,945	42,38	28,05	2,99	5,75
$\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{COME}$	45,53	27,21	2,721	6,349	45,40	27,62	2,65	6,49
$\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$	39,96	35,78	2,783	5,566	40,1	35,86	2,51	5,74
$\text{EtHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	40,39	29,72	3,30	5,78	41,50	29,91	3,24	5,85
$(\text{MeHg})_2\text{CN}_2 \cdot (2x)$	53,11	23,84	2,384	3,709	53,05	23,21	2,21	3,91
$\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$	28,23	33,77	3,10	7,88	28,40	34,21	3,36	7,57
$\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COME}]_2$	30,83	33,20	2,767	8,608	30,56	33,70	2,56	6,86
$(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{CN}_2$	50,21	27,16	3,70	5,76	49,86	28,36	3,61	6,39
$\text{Me}_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	29,93	35,40	4,179	6,884	30,15	35,34	4,00	6,43
$\text{Me}_2\text{BiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	42,31	29,15	3,441	5,668	41,98	29,52	3,19	5,82
$\text{H}_2\text{C}(\text{N}_2)$		45,80	4,08	15,21		45,65	4,34	15,22
$\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$		46,88	4,688	10,94		47,27	4,90	10,62
$\text{HC}(\text{N}_2)\text{COME}$		47,79	4,424	12,39		47,99	4,40	12,36

D Zusammenfassung und Ausblick

Mit den beschriebenen Umsetzungen zur Eignung metallorganischer Diazoalkane in 1,3-dipolaren Cycloadditionen konnte ein Beitrag zur Reaktivität dieser Verbindungsklasse erbracht werden. In der IV. Hauptgruppe, in der bisher nur von Si und in geringem Maße von Sn Versuche dieser Art gemacht wurden, konnte die Zahl der Cyclisierungen von Sn und Pb erweitert werden. Bei den II B Elementen Zn, Cd und Hg, von denen ebenfalls einige Diazoalkane existieren, wurde aufgrund der hohen Explosionsgefahr nur Quecksilber eingesetzt. Die V. Hauptgruppe, die erst kürzlich eine Reihe auch zweifach substituierter Diazoverbindungen lieferte, zeigte ein deutliches Reaktionsgefälle von Bi zu As, so daß bisher nur von den beiden schwereren Elementen Cyclisierungsprodukte erhalten wurden.

Ohne wesentliche Beeinflussung durch Lösungsmittelleffekte entstehen in einem einstufigen Synchronmechanismus primär Iso-pyrazole (Δ^1), die durch die Besetzung der Position 4 leicht zu Pyrazolen (Δ^2) umlagern. Unterstützt wird die Umlagerung durch die relative Stabilität des bei der Wanderung entstehenden Carboniumions bzw. positiven metallorganischen Restes.

In Cyclisierungsreaktionen der metallorganischen Diazomethane lagern diese durch Wanderung eines metallorganischen Restes zum Stickstoff während der Reaktion um zu Δ^2 Pyrazolen. Bei den übrigen Vertretern steht die Umlagerungstendenz der metallorganischen Reste in Konkurrenz zu derjenigen des organischen Restes. Die angewandten spektroskopischen Untersuchungen geben Aufschluß über Reaktionswege und erwartete Endprodukte.

Die Zahl der metallorganischen Diazoalkane steigt ständig und läßt eine große Variationsbreite der 1,3-dipolaren Cycloaddition erkennen. Durch Aenderung der Substituenten am Metall sollten auch bisher schwer zu handhabende Diazoverbindungen für Cyclisierungen geeignet sein; eine weitere Variation ist bei den Dipolarophilen möglich. Neben den verschiedensten aktivierten Dreifachbindungen sind von den aktivierten Doppelbindungen die etwas weniger stabilen Pyrazoline zu erwarten. Darüberhinaus müßte die Verknüpfung von metallorganischen Diazoalkanen mit metallorganischen Acetylenen vierfach metallorganisch substituierte Pyrazole mit zahlreichen Kombinations-

möglichkeiten geben. Nicht zuletzt dürfte die Darstellung bifunktioneller Diazoalkane organischer wie metallorganischer Natur und deren Umsetzungen mit Dipolarophilen eine interessante Erweiterung der 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktion bedeuten.

Literaturverzeichnis

- (1) E. Buchner, Ber. 28 (1895) 215
- (2) U. Schöllkopf, D. Hoppe, Liebigs Ann. Chem. 730 (1969)1
- (3) U. Schöllkopf, B. Banhidai, Liebigs Ann. Chem. 761(1972)137
- (4) U. Schöllkopf, N. Rieber, Angew. Chem. 79 (1967) 238
- (5) U. Schöllkopf, N. Rieber, Chem. Ber. 102 (1969) 488
- (6) E. Müller, D. Ludsteck , Chem. Ber. 87 (1954) 1887
- (7) M.F. Lappert, J. Lorberth, J.S. Poland,
J. Chem. Soc. A (1970) 2954
- (8) M. Regitz, W. Anschütz, Chem. Ber. 102 (1969) 2216
- (9) M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz, A. Liedhegener,
Tetrahedron (1968) 3171
- (10) A.G. Brook, P.F. Jones, Can. J. Chem. 47 (1969) 4353
- (11) K.D. Kaufmann, K. Rühlmann, Tetrahedron Lett. 48 (1968)4973
- (12) N. Kreutzkamp, E. Schmidt-Samoa, K. Herberg,
Angew. Chem. 77 (1965) 1138
- (13) M. Regitz, Synthesis 7 (1972) 351
- (14) R. Huisgen, Angew. Chem. 17/18 (1955) 439
- (15) M.F. Lappert, J.S. Poland, Adv. Organometal. Chem.
9 (1971) 397
- (16) D. Seyferth, H. Menzel, A.W. Dow, T.C. Flood,
J. Organometal. Chem. 44 (1972) 279
- (17) J. Lorberth, J. Organometal. Chem. 15 (1968) 251
- (18) J. Lorberth, J. Organometal. Chem. 27 (1971) 303
- (19) P. Krommes, Diplomarbeit, Universität Marburg/L. (1973)
- (20) M.F. Lappert, J. Lorberth, Chem. Commun. (1967) 837
- (21) J. Lorberth, F. Schmock, G. Lange, J. Organometal. Chem.
54 (1973) 23
- (22) O.J. Scherer, M. Schmidt, J. Organometal. Chem. 1 (1964)490

- (23) K. Jones, M.F. Lappert, J. Organometal. Chem. 3 (1965) 295
- (24) H. Bürger, J. Chichon, U. Goetze, U. Wannagat, H.J. Wismar, J. Organometal. Chem. 33 (1971) 1
- (25) G. Lange, Diplomarbeit, Universität Marburg/L. (1972)
- (26) R. Grüning, J. Lorberth, J. Organometal. Chem. 78 (1974) 221
- (27) P. Krommes, Dissertation, Universität Marburg/L. (1975)
- (28) O.J. Scherer, P. Hornig, M. Schmidt, J. Organometal. Chem. 6 (1966) 259
- (29) A.G. Brook, P.F. Jones, Chem. Commun. (1969) 1324
- (30) R.N. Haszeldine, D.L. Scott, A.E. Tipping, J.C.S. Perkin I (1974) 1441
- (31) L.C. Willemsen, Adv. Organometal. Chem. (1972) 285
- (32) W.A. Herrmann, Angew. Chem. 15 (1974) 556
- (33) M.F. Lappert, J.S. Poland, Chem. Commun. (1969) 156
- (34) R. Grüning, Diplomarbeit, Universität Marburg/L. (1973)
- (35) A.G. Brook, P.F. Jones, Can. J. Chem. 49 (1971) 1841
- (36) R. Huisgen, Angew. Chem. 9 (1968) 329
- (37) R. Huisgen, Angew. Chem. 16/17 (1963) 743
- (38) H. Hart, J.L. Brewbaker, J.A.C.S. 91 (1969) 706
- (39) K.D. Kaufmann, K. Rühlmann, Z. Chem. 7 (1968) 262
- (40) A.R. Bassindale, A.G. Brook, Can. J. Chem. 52 (1974) 3474
- (41) J.M. Crossman, R.N. Haszeldine, A.E. Tipping, J.C.S. Dalton (1973) 483
- (42) G. Guillermin, A.L. Honore, L. Veniard, G. Pourcelot, J. Benaïm, Bull. S. Chim. F. 9/10 (1973) 2739
- (43) D. Seyferth, C. Sarafidis, B. Erwin, J. Organometal. Chem. 2 (1964) 417
- (44) R. Grüning, J. Lorberth, J. Organometal. Chem. 69 (1974) 213
- (45) E. van den Berghe, G.P. van der Kelen, J. Organometal. Chem. 6 (1966) 515

- (46) E. van den Berghe, G.P. van der Kelen, J. Organometal. Chem. 61 (1973) 197
- (47) K. Jones, M.F. Lappert, J.A.C.S. (1965) 1944
- (48) P.J. Smith, L. Smith, Inorgan. Chim. Acta Rev. 7 (1973) 11
- (49) O.J. Scherer, M. Schmidt, J. Organometal. Chem. 3 (1965) 156
- (50) J. Lorberth, F. Weller, J. Organometal. Chem. 32 (1971) 145
- (51) H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, J. Organometal. Chem. 3 (1965) 113
- (52) H.A. Meinema, J.G. Noltes, Organoantimony Coordination Chem. (1971)
- (53) A. Tzschach, W. Lange, Z. anorg. allg. Chem. 326 (1964) 280
- (54) F. Kober, Z. anorg. allg. Chem. 397 (1973) 97
- (55) H.J. Vetter, Z. Naturforsch. 196 (1964) 167
- (56) P. Harrison, J. Organometal. Chem. Rev. A 5 (1970) 183
- (57) K. Mödritzer, Chem. Ber. 92 (1959) 2637
- (58) R.C. Poller, The Chem. of Organotin Compounds (1970) Logos Press Ltd.
- (59) D.H. Williams, Mass Spectrometry Vol. 1 (1971) Chem. Soc. Burlington London
- (60) H. Shapiro, F.W. Frey, The Organic Compounds of Lead (1968) J. Wiley a. Sons
- (61) D.H. Williams, Mass Spectrometry Vol. 2 (1973) Chem. Soc. Burlington London
- (62) P. Krommes, J. Lorberth, J. Organometal. Chem. (1975) im Druck
- (63) J.T. Clerc, E. Pretsch, S. Sternhell, ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie; Akad. Verlagsanst. Frankf. (1973)
- (64) J. Bastide, O. Henri-Rousseau, L.A. Pascot, Tetrahedron 30 (1974) 3355

- (64) J. Firl, W. Runge, W. Hartmann, *Angew. Chem.* 7 (1974) 274
- (65) J. Bastide, O. Henri-Rousseau, L.A. Pascot,
Tetrahedron 30 (1974) 3355
- (66) J. Bastide, N.E. Ghandour, O. Henri-Rousseau,
Tetrahedron Lett. 41 (1972) 4225
- (67) J. Castells, *Chem. Commun.* (1972) 709
- (68) M.F. Neumann, Ch. Buchecker, *Angew. Chem.* 6 (1973) 259
- (69) R.O. Sauer, R.H. Hasek, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 241
- (70) P.J. Durrant, B. Durrant, 'Introduction to advanced
inorganic chemistry', Longmans, London (1962) `
- (71) F. Arndt, J. Amende, *Chem. Ber.* 61 (1928) 1122
- (72) H. Hartmann, G. Kühl, *Z. anorg. allg. Chem.* 312 (1961) 186
- (73) H.A. Meinema, J.G. Noltes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*
6 (1970) 241
- (74) A. Marquardt, *Chem. Ber.* 20 (1887) 1516
- (75) R.H. Wiley, L.C. Behr, R. Fusco, Ch. Jarboe,
'Heterocyclic Comp.' N.Y., London, Sidney 1967

Lebenslauf

Geburtsdatum : 12.6.1943

Geburtsort : Sontop/Posen

Eltern : Lehrer Erwin Grüning und
Wanda Grüning geb. Peukert

Schulbesuch : 1949-1953 Volksschule Rauschenberg
1953-1956 Mittelschule Kirchhain
1956-1965 Gymnasium der
Gesamtschule Kirchhain

Reifeprüfung : 11.2.1965

Wehrdienst : 1.4.1965 - 31.3.1967

Universitätsbesuch: ab SS 1967 Philipps-Universität Marburg

Diplomchemiker-
Vorprüfung : 29.4.1969

Diplomchemiker-
Hauptprüfung : 16.12.1971

Diplom : 28.1.1973

Seit 1973 bin ich mit der Anfertigung der Doktorarbeit unter
Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Lorberth beschäftigt.

